

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

07.06.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

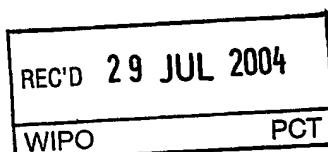
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 7月30日

出願番号 Application Number: 特願2003-204036

[ST. 10/C]: [JP2003-204036]

出願人 Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

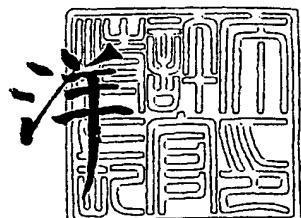


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 OSK-5105
【提出日】 平成15年 7月30日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08L 63/00
C08L 79/08

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1
【氏名】 岡田 好史

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1
【氏名】 山中 俊夫

【特許出願人】

【識別番号】 000000941
【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080034

【弁理士】

【氏名又は名称】 原 謙三
【電話番号】 06-6351-4384

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003229
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0117952

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ホスファゼン化合物、およびこれを用いてなる感光性樹脂組成物、並びにその利用

【特許請求の範囲】

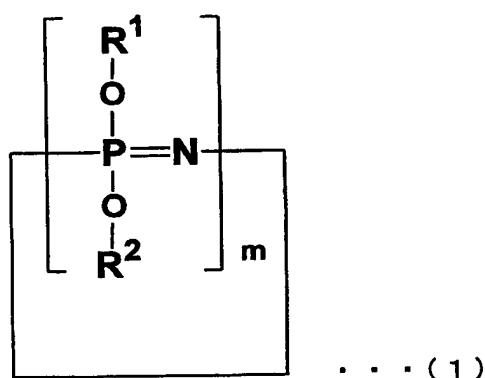
【請求項1】

フェノール性水酸基を有する (A-1) フェノキシホスファゼン化合物、および/または、当該 (A-1) フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなり、フェノール性水酸基を少なくとも1つ有する (A-2) 架橋フェノキシホスファゼン化合物と、不飽和二重結合を有する (B) エポキシ化合物、および/または、(C) イソシアネート化合物とを反応させることによって得られ、分子内に不飽和二重結合を有することを特徴とするホスファゼン化合物。

【請求項2】

上記 (A-1) フェノキシホスファゼン化合物は、次に示す一般式 (1)

【化1】



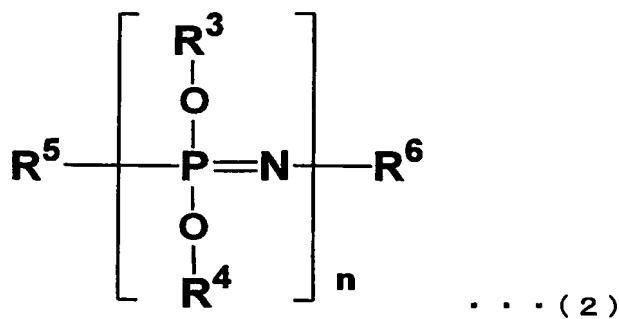
(ただし、式中mは3～25の整数を示し、R¹およびR²はフェニル基またはヒドロキシフェニル基を示し、かつ、1分子中に少なくとも1個以上のヒドロキシフェニル基を含む。)

で表される (A-1-1) 環状フェノキシホスファゼン化合物であることを特徴とする請求項1に記載のホスファゼン化合物。

【請求項3】

上記 (A-1) フェノキシホスファゼン化合物は、次に示す一般式 (2)

【化2】



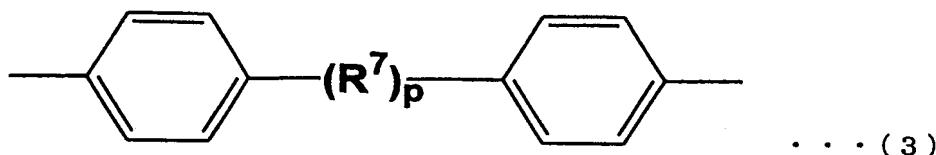
(ただし、式中 n は 3 ~ 1 0 0 0 0 の整数を表し、R³およびR⁴はフェニル基またはヒドロキシフェニル基を示し、かつ、1 分子中に少なくとも 1 個以上のヒドロキシフェニル基を含み、R⁵は -N=P(OC₆H₅)₃、-N=P(OC₆H₅)₂(OC₆H₄OH)、-N=P(OC₆H₅)(OC₆H₄OH)₂、-N=P(OC₆H₄OH)₃、-N=P(O)OC₆H₅、または -N=P(O)(OC₆H₄OH)を示し、R⁶は -P(OC₆H₅)₄、-P(OC₆H₅)₃(OC₆H₄OH)、-P(OC₆H₅)₂(OC₆H₄O H)₂、-P(OC₆H₅)(OC₆H₄OH)₃、-P(OC₆H₄OH)₄、-P(O)(OC₆H₅)₂、-P(O)(OC₆H₅)(OC₆H₄OH)、または -P(O)(OC₆H₄OH)₂を示す。)

で表される (A-12) 鎮状フェノキシホスファゼン化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のホスファゼン化合物。

【請求項 4】

上記 (A-2) 架橋フェノキシホスファゼン化合物は、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基または次に示す一般式 (3)

【化3】



(ただし、式中 R⁷は -C(CH₃)₂-、-SO₂-、-S-または -O-を示し、p は 0 または 1 を示す。)

で表されるビスフェニレン基のうち、少なくとも何れか一つを含むフェニレン系架橋基により、上記 (A-1) フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなるこ

とを特徴とする請求項1ないし3の何れか1項に記載のホスファゼン化合物。

【請求項5】

上記(A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物は、

上記フェノキシホスファゼン化合物として(A-11)環状フェノキシホスファゼン化合物、および/または(A-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物が用いられるとともに、

上記フェニレン系架橋基が、上記(A-1)フェノキシホスファゼン化合物のフェニル基およびヒドロキシフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在し、かつ、当該架橋フェノキシホスファゼン化合物のフェニル基およびヒドロキシフェニル基の含有割合が、上記フェノキシホスファゼン化合物中のフェニル基およびヒドロキシフェニル基の総数を基準として50~99.9%の範囲内となっている、フェノール性水酸基を少なくとも1つ有する(A-3)フェニレン系架橋フェノキシホスファゼン化合物であることを特徴とする請求項4に記載のホスファゼン化合物。

【請求項6】

上記請求項1ないし5の何れか1項に記載のホスファゼン化合物と、有機溶媒に可溶性を示す(D)可溶性ポリイミド樹脂とを少なくとも含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項7】

(E-1)光反応開始剤をさらに含むことを特徴とする請求項6に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項8】

上記請求項1ないし5の何れか1項に記載のホスファゼン化合物と、(E-1)光反応開始剤とを少なくとも含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項9】

(E-4)炭素間二重結合を有する化合物をさらに含むことを特徴とする請求項6ないし8の何れか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項10】

上記(D)可溶性ポリイミド樹脂は、ジオキソラン、ジオキサン、テトラヒド

ロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンから選択される少なくとも1種の有機溶媒に、室温～100℃の温度範囲において1重量%以上溶解することを特徴とする請求項6に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項11】

上記請求項6ないし10のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物を用いて形成されてなる感光性樹脂フィルム。

【請求項12】

プリント配線板用接着剤シート、感光性カバーレイフィルム、プリント配線板用絶縁性回路保護膜、またはプリント配線板用基板として用いられることを特徴とする請求項11に記載の感光性樹脂フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ホスファゼン化合物、およびこれを用いてなる感光性樹脂組成物、並びにその利用に関するものである。より詳しくは、フェノキシホスファゼン化合物および/または架橋フェノキシホスファゼン化合物と、不飽和二重結合を有するエポキシ化合物および/またはイソシアネート化合物とを反応させることによって得られるホスファゼン化合物、およびこれを用いてなる感光性樹脂組成物、並びにその利用に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子機器の高機能化、高性能化、小型化が急速に進んでおり、それに伴い電子部品の小型化や軽量化が求められている。このため、電子部品を実装する配線板に関しては、通常のリジッドプリント配線板に比べて可撓性のあるフレキシブルプリント配線板（FPC）が、従来にも増して注目され、需要も急激に増大している。また、樹脂はその優れた成形加工性、機械的特性、電気的特性や外観等の特徴から、電気製品や自動車等各種の製品の材料として使用されている。

【0003】

ところで、このFPCの表面には、導体面を保護する目的でカバーレイフィルムと呼ばれる高分子フィルムが貼り合わされている。このカバーレイフィルムをFPCの表面に接着する方法としては、所定の形状に加工され、片面に接着剤の付いたカバーレイフィルムをFPCの表面に重ね、位置合わせをした後、プレス等で熱圧着する方法が一般的である。しかしながら、ここで用いられる接着剤は、エポキシ系接着剤やアクリル系接着剤等が主流であり、これらの接着剤は、半田耐熱性が低い、高温時の接着強度が弱い、可撓性が乏しい等の理由により、カバーレイフィルムとして、例えばポリイミドフィルムを用いた場合に、その性能を充分に活かすことができなかった。

【0004】

また、従来のエポキシ系接着剤やアクリル系接着剤を使用して、カバーレイフィルムをFPCに貼り合わせる場合、貼り合わせる前のカバーレイフィルムに、FPCの回路の端子部や部品との接合部と一致する穴や窓を開ける加工をしておく必要があった。しかしながら、薄いカバーレイフィルムに穴等を開けるのは困難なばかりか、カバーレイフィルムの穴等と、FPCの回路の端子部や部品の接合部とを合わせる位置合わせは、ほとんど手作業で行う必要があるため、作業性および位置精度が悪く、またコストもかかるものであった。

【0005】

これらの作業性や位置精度を改善するために、感光性組成物を導体面に塗布して保護層を形成する方法の開発や、感光性カバーレイフィルム（感光性ドライフィルムレジストをカバーレイフィルムとして用いたもの）の開発がなされ、作業性および位置精度は向上した。

【0006】

ところが、上記の感光性カバーレイフィルムには、アクリル系の樹脂が用いられているため、耐熱温度やフィルムの脆性が十分ではなく、また難燃性が全くないものであった。このように、樹脂は金属材料や無機材料に比べ燃焼しやすいという欠点があるため、難燃性の向上が課題とされている。

【0007】

難燃性を実現する一般的な方法として、ハロゲン含有の化合物を混合する方法

がある。しかしながら、環境への負荷が大きいことにより、非ハロゲン系（ハロゲンフリー）への取り組みが世界的な潮流となっている。ハロゲンフリーの難燃剤としては、リン酸エステル・赤磷・金属酸化物の水和物等が知られている。しかしながら、リン酸エステル・赤磷は加水分解して、リン酸を発生する可能性があり、電気信頼性の低下を発現しやすい。金属酸化物は、光を散乱・吸収するため感光性樹脂として用いることが困難である。

【0008】

また、樹脂に難燃性を付与するために、樹脂にホスファゼン系化合物を配合することが知られている（例えば、特許文献1参照）。特許文献1にはポリカーボネート樹脂等にホスファゼン系化合物を配合した難燃性樹脂組成物が開示されている。ホスファゼン系化合物は、難燃性を向上させる効果に優れ、ハロゲンフリーの難燃剤であることから環境に与える負荷が少ないという利点を有している。

【0009】

従来、低温度かつ短時間で接着可能であり、耐熱性に優れたポリイミド系の樹脂材料が提案されている（例えば、特許文献2参照）。また、上記FPCの製造等に好適に用いることのできるポリイミド系接着材料として、感光性を有するものも提案されている（例えば、特許文献3参照）。柔軟性と耐熱性とを併せて有する積層体も開示されている（例えば、特許文献4参照）。ところで、上記配線基板に用いられる樹脂材料には、難燃性も求められることは前述したが、難燃性を向上させた各種樹脂材料も種々提案されている（例えば、特許文献5）。中でも、リン系の化合物を含む樹脂材料がより好ましく用いられる。これは、環境に負荷を与える物質の使用をできる限り避けるためである。

【0010】

【特許文献1】

特開平11-181268（平成11（1999）年7月6日公開）

【0011】

【特許文献2】

特開平7-242820（平成7（1995）年9月19日公開）

【0012】

【特許文献3】

特開平6-27667 (平成6(1994)年2月4日公開)

【0013】**【特許文献4】**

特開平10-7333 (平成10(1998)年1月6日公開)

【0014】**【特許文献5】**

特開2001-335703 (平成13(2001)年12月4日公開)

【0015】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、上記従来のホスファゼン系化合物が混合された樹脂をカバーレイフィルム等に用いた場合には、ホスファゼン系化合物が表面に析出（ブリードまたはジューシング）してしまい、樹脂の物性が低下してしまうという問題点を有している。

【0016】

また、樹脂は、電気・電子部品に使用される樹脂製部品として用いられており、この樹脂製部品を実装するプリント配線板には、環境問題の観点から、鉛を含有しない半田（鉛フリー半田）が実用化されている。鉛フリー半田を使用した場合には、リフロー温度が上昇（250℃～260℃）するため、樹脂製部品には十分な耐熱性が要求される。しかしながら、上記従来のホスファゼン系化合物を難燃剤として混合した樹脂を用いた場合には、かかる高温域においては、ホスファゼン系化合物が揮散・消失してしまうという問題点を有しており、一層優れた樹脂への残存性を有する難燃剤が求められている。

【0017】

また、紫外線等のエネルギー線が照射されることにより硬化する光硬化性樹脂は、従来の熱硬化性樹脂に代わって、コーティング材料分野、電気・電子材料分野を中心に広範な用途で実用化されている。光硬化性樹脂に難燃性を付与する化合物としては、ハロゲンを有するアクリル系化合物や、加水分解を起こしやすいリン酸エステル系化合物等の二重結合を有する化合物が知られている。しかしな

がら、これらの化合物は、環境への負荷が大きいという問題点や、加水分解耐性が低いという問題点を有している。

【0018】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであって、その目的は、耐熱性、加水分解耐性、加工性（溶媒可溶性も含む）、接着性等の諸物性と、感光性、難燃性および十分な機械強度とを両立させることができ、電子機器における電子部品の小型化、軽量化に十分に対応できる配線基板の製造に好適に用いることができるホスファゼン化合物と、該ホスファゼン化合物を用いてなる感光性樹脂組成物と、その代表的な利用方法とを提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題に鑑み銳意検討した結果、特定の（A-1）フェノキシホスファゼン化合物および／または（A-2）架橋フェノキシホスファゼン化合物と、特定の（B）エポキシ化合物および／または（C）イソシアネート化合物とを反応させて得られるホスファゼン系化合物が、樹脂組成物の難燃剤として好適であり、特に、感光性樹脂組成物の難燃剤として利用した場合、難燃性、感光性、その他の諸物性とのバランスを優れたものとできることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0020】

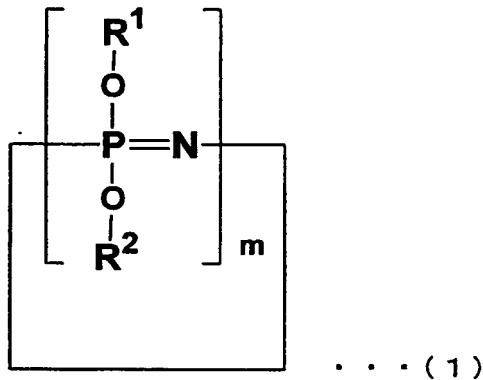
すなわち、本発明に係るホスファゼン化合物は、フェノール性水酸基を有する（A-1）フェノキシホスファゼン化合物、および／または、当該（A-1）フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなり、フェノール性水酸基を少なくとも1つ有する（A-2）架橋フェノキシホスファゼン化合物と、不飽和二重結合を有する（B）エポキシ化合物、および／または、（C）イソシアネート化合物とを反応させることによって得られ、分子内に不飽和二重結合を有することを特徴としている。

【0021】

上記ホスファゼン化合物においては、上記（A-1）フェノキシホスファゼン化合物は、次に示す一般式（1）

【0022】

【化4】



【0023】

(ただし、式中mは3～25の整数を示し、R¹およびR²はフェニル基またはヒドロキシフェニル基を示し、かつ、1分子中に少なくとも1個以上のヒドロキシフェニル基を含む。)

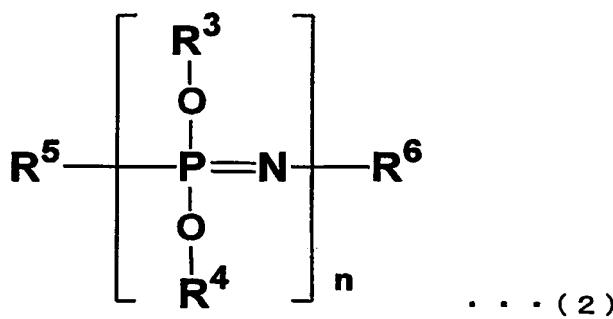
で表される (A-11) 環状フェノキシホスファゼン化合物であることが好ましい。

【0024】

また、上記ホスファゼン化合物においては、上記 (A-1) フェノキシホスファゼン化合物は、次に示す一般式 (2)

【0025】

【化5】



【0026】

(ただし、式中nは3～10000の整数を表し、R³およびR⁴はフェニル基またはヒドロキシフェニル基を示し、かつ、1分子中に少なくとも1個以上のヒド

ロキシフェニル基を含み、R⁵は-N=P(OC₆H₅)₃、-N=P(OC₆H₅)₂(OC₆H₄OH)、-N=P(OC₆H₅)(OC₆H₄OH)₂、-N=P(OC₆H₄OH)₃、-N=P(O)OC₆H₅、または-N=P(O)(OC₆H₄OH)を示し、R⁶は-P(OC₆H₅)₄、-P(OC₆H₅)₃(OC₆H₄OH)、-P(OC₆H₅)₂(OC₆H₄OH)₂、-P(OC₆H₅)(OC₆H₄OH)₃、-P(OC₆H₄OH)₄、-P(O)(OC₆H₅)₂、-P(O)(OC₆H₅)(OC₆H₄OH)、または-P(O)(OC₆H₄OH)₂を示す。)

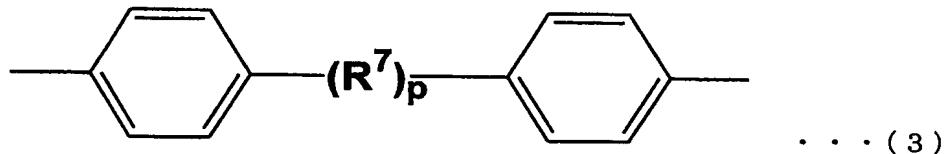
で表される(A-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物であることが好ましい。

【0027】

さらに、上記ホスファゼン化合物においては、上記(A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物は、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基または次に示す一般式(3)

【0028】

【化6】



【0029】

(ただし、式中R⁷は-C(CH₃)₂-、-SO₂-、-S-または-O-を示し、pは0または1を示す。)

で表されるビスフェニレン基のうち、少なくとも何れか一つを含むフェニレン系架橋基により、上記(A-1)フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなっていることが好ましい。

【0030】

上記(A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物においては、上記フェノキシホスファゼン化合物として(A-11)環状フェノキシホスファゼン化合物、および/または(A-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物が用いられるとともに、上記フェニレン系架橋基が、上記(A-1)フェノキシホスファゼン化

合物のフェニル基およびヒドロキシフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在し、かつ、当該架橋フェノキシホスファゼン化合物のフェニル基およびヒドロキシフェニル基の含有割合が、上記フェノキシホスファゼン化合物中のフェニル基およびヒドロキシフェニル基の総数を基準として50～99.9%の範囲内となっている、フェノール性水酸基を少なくとも1つ有する(A-3)フェニレン系架橋フェノキシホスファゼン化合物であることがより好ましい。

【0031】

本発明に係る感光性樹脂組成物は、上記の何れかに記載のホスファゼン化合物と、有機溶媒に可溶性を示す(D)可溶性ポリイミド樹脂とを少なくとも含むことを特徴としている。上記感光性樹脂組成物においては、(E-1)光反応開始剤をさらに含むことが好ましい。また、本発明に係る感光性樹脂組成物は、上記の何れかに記載のホスファゼン化合物と、(E-1)光反応開始剤とを少なくとも含むことを特徴としている。上記感光性樹脂組成物においては、(E-2)炭素間二重結合を有する化合物をさらに含むことが好ましい。

【0032】

さらに、上記(D)可溶性ポリイミド樹脂は、ジオキソラン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンから選択される少なくとも1種の有機溶媒に、室温～100℃の温度範囲において1重量%以上溶解することが好ましい。

【0033】

本発明に係る感光性樹脂組成物の用途としては、特に限定されるものではないが、例えば、上記感光性樹脂組成物を用いて形成されてなる感光性樹脂フィルムを挙げることができる。この感光性樹脂フィルムは、プリント配線板用接着剤シート、感光性カバーレイフィルム、プリント配線板用絶縁性回路保護膜、またはプリント配線板用基板として用いることができる。

【0034】

上記のように、本発明に係るホスファゼン化合物は、フェノール性水酸基を有する(A-1)フェノキシホスファゼン化合物、および/または、当該(A-1)フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなる(A-2)架橋フェノキシホス

ファゼン化合物と、不飽和二重結合を有する（B）エポキシ化合物、および／または、（C）イソシアネート化合物とを反応させることによって得られるホスファゼン化合物であって、分子内に不飽和二重結合を有する構成である。

【0035】

また、上記のように、本発明に係る感光性樹脂組成物は、上記のホスファゼン化合物と、有機溶媒に可溶性を示す（D）可溶性ポリイミド樹脂とを少なくとも含む構成である。または、上記のホスファゼン化合物と、（E-1）光反応開始剤とを少なくとも含む構成である。

【0036】

それゆえ上記構成のホスファゼン化合物および該ホスファゼン化合物を含有する感光性樹脂組成物は、耐熱性・誘電特性・難燃性に優れるだけでなく、従来の熱可塑性ポリイミド樹脂系の接着材料よりも低温で接着することが可能となるため、加工性にも優れる。しかも、特定のポリイミド樹脂を用いているため、従来のポリイミド／エポキシ樹脂混合系接着剤に比べて、加工性、耐熱性、誘電特性等といった諸特性のバランスが優れたものとなっている。したがって、本発明に係る感光性樹脂組成物は、従来と比較して低温での接着が可能で加工性・取扱性に優れる上に、優れた耐熱性・誘電特性・難燃性を発揮することが可能になる。

【0037】

その結果、例えば、本発明に係る感光性樹脂組成物をワニス状の溶液等とした場合、接着剤、コーティング剤、あるいはインク等として有用な樹脂製剤とすることができます。また、本発明に係る感光性樹脂組成物を樹脂シートまたは樹脂フィルムとした場合、プリント配線板（FPC）用接着剤シート、感光性カバーレイフィルム、プリント配線板用絶縁性回路保護膜、またはプリント配線板用基板等として好適に用いることができる。

【0038】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の一形態について説明すれば以下の通りである。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

（I）ホスファゼン化合物

本発明に係るホスファゼン化合物は、フェノール性水酸基を有する（A-1）フェノキシホスファゼン化合物、および／または、当該（A-1）フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなる（A-2）架橋フェノキシホスファゼン化合物と、不飽和二重結合を有する（B）エポキシ化合物、および／または、（C）イソシアネート化合物とを反応させることによって得られる化合物であり、分子内に不飽和二重結合を有するものである。

【0039】

上記（A-1）フェノキシホスファゼン化合物および／または（A-2）架橋フェノキシホスファゼン化合物を含むことにより、得られる感光性樹脂組成物の耐熱性を損なうことなく難燃性を付与することができる。特に、本発明で用いられるホスファゼン化合物は、分子内にフェノール性水酸基を有するため、このフェノール性水酸基の影響により、可溶性ポリイミド樹脂との相溶性を著しく向上させることができる。そのため、得られる感光性樹脂組成物において、難燃剤が表面に析出（ブリードまたはジューシング）しにくくすることができ、難燃性をより一層向上することが可能となる。

【0040】

しかも、分子内にフェノール性水酸基を有するため、感光性樹脂組成物を硬化させる場合に、後述する、特にエポキシ樹脂成分と反応し網目構造を形成することが可能となる。そのため、効率のよい硬化が可能となり、耐熱性に優れた硬化物を得ることができる。また、従来のホスファゼン化合物よりもアルカリ可溶性を向上させることも可能である。

【0041】

なお、以下の説明では、本発明に係るホスファゼン化合物、すなわち、（A-1）フェノキシホスファゼン化合物、および／または、（A-2）架橋フェノキシホスファゼン化合物と、（B）エポキシ化合物、および／または、（C）イソシアネート化合物とを反応させることによって得られ、分子内に不飽和二重結合を有するホスファゼン化合物を、説明の便宜上、二重結合ホスファゼン化合物と称する。

【0042】

〔(A-1) フェノキシホスファゼン化合物〕

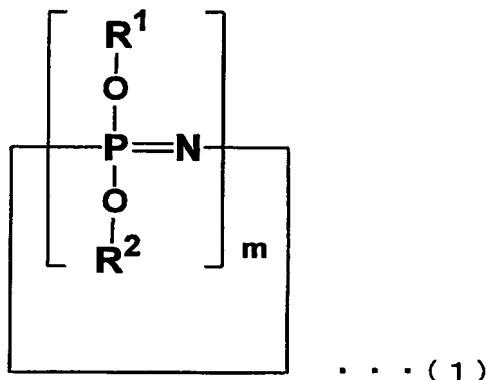
本発明に係る二重結合ホスファゼン化合物の合成に用いられる(A-1) フェノキシホスファゼン化合物は、フェノール性水酸基を有するホスファゼン化合物であれば特に限定されるものではないが、具体的には、(A-1-1) 環状フェノキシホスファゼン化合物および(A-1-2) 鎖状フェノキシホスファゼン化合物の少なくとも一方が好ましく用いられる。

【0043】

まず、上記(A-1-1) 環状フェノキシホスファゼン化合物は、次に示す一般式(1)

【0044】

【化7】



【0045】

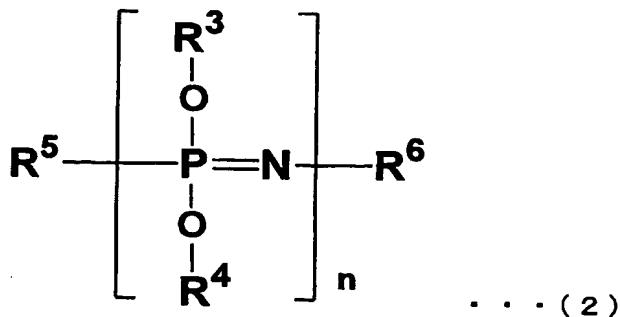
(ただし、式中mは3～25の整数を示し、R¹およびR²はフェニル基またはヒドロキシフェニル基(-C₆H₄OH)を示し、かつ、1分子中に少なくとも1個以上のヒドロキシフェニル基を含む。)
で表される構造を有している。

【0046】

次に、上記(A-1-2) 鎖状フェノキシホスファゼン化合物は、次に示す一般式(2)

【0047】

【化8】



【0048】

(ただし、式中nは3～10000の整数を表し、R³およびR⁴はフェニル基またはヒドロキシフェニル基を示し、かつ、1分子中に少なくとも1個以上のヒドロキシフェニル基を含み、R⁵は-N=P(OC₆H₅)₃、-N=P(OC₆H₅)₂(OC₆H₄OH)、-N=P(OC₆H₅)(OC₆H₄OH)₂、-N=P(OC₆H₄OH)₃、-N=P(O)OC₆H₅、または-N=P(O)(OC₆H₄OH)を示し、R⁶は-P(OC₆H₅)₄、-P(OC₆H₅)₃(OC₆H₄OH)、-P(OC₆H₅)₂(OC₆H₄OH)₂、-P(OC₆H₅)(OC₆H₄OH)₃、-P(OC₆H₄OH)₄、-P(O)(OC₆H₅)₂、-P(O)(OC₆H₅)(OC₆H₄OH)、または-P(O)(OC₆H₄OH)₂を示す。)

で表される構造を有している。

【0049】

上記(A-11)環状フェノキシホスファゼン化合物および(A-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物は、後述する可溶性ポリイミド樹脂やエポキシ樹脂との相溶性が優れており、さらには、得られる感光性樹脂組成物を硬化させた後の耐熱性も優れたものとすることができます。

【0050】

上記(A-11)環状フェノキシホスファゼン化合物および(A-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物の製造方法は特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、次の各文献に記載の方法により製造することができる。

文献A：横山正明ら、工業化学雑誌、Vol. 67, No. 9, p. 1378 (1964)

文献B：奥橋朋也ら、工業化学雑誌、Vol. 73, No. 6, p. 1164 (1970)

文献C：特開昭58-219190号公報

文献D：Alessandro Medici, et. al., Macromolecules, Vol. 25, No. 10, p. 2569 (1992)

文献E：特開昭54-145394号公報

文献F：特開昭54-145395号公報

例えば、4-メトキシフェノール、4-(ベンジルオキシ)フェノール等のように、2価フェノールの一方の水酸基がメチル基またはベンジル基で保護された化合物（説明の便宜上、保護フェノール化合物と称する）を合成し、さらにこれら化合物のアルカリ金属塩（例えば、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等）を得る。得られた保護フェノール化合物のアルカリ金属塩（4-メトキシフェノールのアルカリ金属塩、または4-(ベンジルオキシ)フェノールのアルカリ金属塩）を、上記文献E・Fに記載されている塩化ホスホニトリルと反応させる。その後、さらにピリジンハロゲン化水素酸塩または三臭化ホウ素等と反応させることによって、メチル基またはベンジル基を脱保護して水酸基に変える。これによって、上記フェノキシホスファゼン化合物を合成することができる。

【0051】

さらに、上記フェノキシホスファゼン化合物のうち、部分的に水酸基置換のフェノキシ基を有する化合物を製造する場合には、保護フェノール化合物のアルカリ金属、および／またはヒドロキシアルキルフェノールのアルカリ金属塩を得て、これを塩化ホスホニトリルと反応させる際に、アルコール系またはフェノール系化合物のアルカリ金属塩を同時に用いることによって製造することができる。

【0052】

＜(A-1) フェノキシホスファゼン化合物の合成（製造）の一例＞

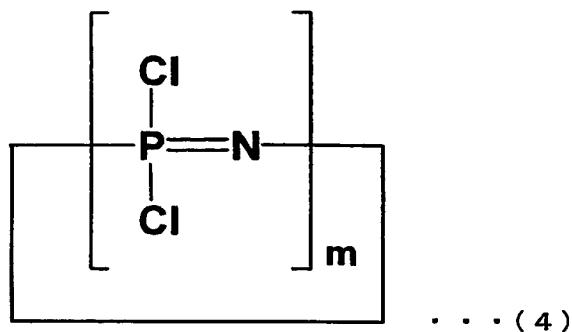
上記(A-1-1) 環状フェノキシホスファゼン化合物および(A-1-2)鎖状フェノキシホスファゼン化合物の具体的な合成（製造）方法の一例について説明する。

【0053】

まず、次に示す一般式(4)

【0054】

【化9】



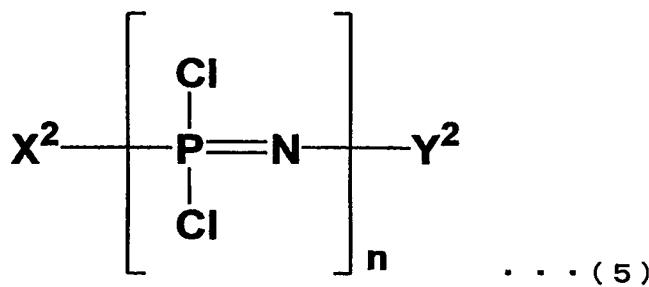
【0055】

(ただし、式中mは3～25の整数を示す。)

で表される環状ジクロルホスファゼン化合物、あるいは、次に示す一般式(5)

【0056】

【化10】



【0057】

(ただし、式中X²は-N=P C₁3または-N=P(O)C₁を示し、Y²は-P C₁4または-P(O)C₁2を示し、nは3～10000の整数を示す。)

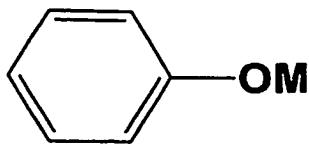
で表される直鎖または鎖状ジクロルホスファゼン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種のジクロルホスファゼン化合物を原料ホスファゼン化合物として用いる。

【0058】

上記一般式(4)または(5)で表される化合物に対して、次に示す一般式(6)および(7)

【0059】

【化11】



... (6)

【0060】

【化12】



... (7)

【0061】

(ただし、各式中Mはアルカリ金属を示す。)

で表されるアルカリ金属フェノラートを反応させる。なお、上記一般式(7)で表されるアルカリ金属フェノラートにおいては、アルキルオキシ基(メトキシ基)の位置は特に限定されるものではない。

【0062】

上記反応により、一般式(4)または一般式(5)で表される構造に、フェニル基およびメトキシフェニル基を導入することができる。このとき、一般式(4)または(5)で表される構造において、1分子中に少なくとも1個以上のメトキシフェニル基が導入されている必要がある。換言すれば、上記一般式(4)または(5)の化合物と、一般式(6)および(7)の化合物とを反応させる場合には、1分子中に少なくとも1個以上のメトキシフェニル基が導入されるよう、一般式(7)の化合物の量(モル比換算)を含む反応条件を規定する必要がある。なお、反応条件の詳細については特に限定されるものではなく、公知の条件を用いればよい。

【0063】

上記反応により得られた化合物に対して、ピリジンハロゲン化水素酸塩または三臭化ホウ素等との反応によって、メトキシフェニル基を脱保護し、水酸基に変換する。その結果、上記一般式(1)で表される(A-11)環状フェノキシホスファゼン化合物および一般式(2)で表される(A-12)鎖状フェノキシホ

スファゼン化合物を合成することができる。

【0064】

〔(A-2) 架橋フェノキシホスファゼン化合物〕

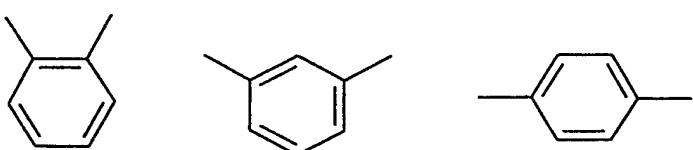
本発明に係る二重結合ホスファゼン化合物の合成に用いられる上記(A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物は、上述したように、フェノール性水酸基を少なくとも1つ有しており、上記(A-1)フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなるホスファゼン化合物である。この(A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物は、上記(A-1)フェノキシホスファゼン化合物を公知の架橋基により架橋したものであればよいが、好ましくは、フェニレン系架橋基により上記(A-1)フェノキシホスファゼン化合物を架橋したものであることが好ましい。

【0065】

上記フェニレン系架橋基とは、構造中にフェニル基を含んでいる架橋基であればよいが、具体的には、次に示すo-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基。

【0066】

【化13】

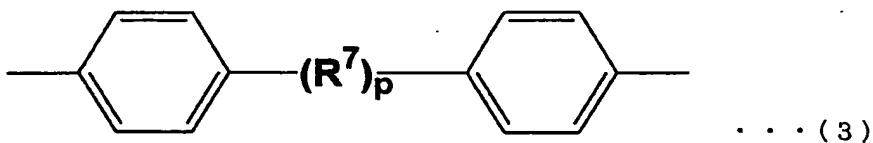


【0067】

または、次に示す一般式(3)

【0068】

【化14】



【0069】

(ただし、式中R⁷は-C(CH₃)₂-、-SO₂-、-S-または-O-を示し、

pは0または1を示す。)

で表されるビスフェニレン基のうち、少なくとも何れかを含む架橋基を挙げることができる。

【0070】

本発明においては、上記(A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物を合成(製造)する場合、上記フェノキシホスファゼン化合物として、該当するどのような化合物を用いてもよいが、上述した(A-11)環状フェノキシホスファゼン化合物、および/または(A-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物を用いることが好ましい。このとき、架橋基としても上記フェニレン系架橋基を用いることが好ましい。

【0071】

さらに、(1)フェノキシホスファゼン化合物として、(A-11)環状フェノキシホスファゼン化合物、および/または(A-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物を用い、(2)架橋基として上記フェニレン系架橋基を用いた場合、これら(1)および(2)の条件が満たされているとき、架橋の条件を次の(3)および(4)を満たすように規定することが好ましい。

【0072】

すなわち、(3)上記フェニレン系架橋基は、上記(A-1)フェノキシホスファゼン化合物((A-11)環状フェノキシホスファゼン化合物、および/または(A-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物)のフェニル基およびヒドロキシフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在し、かつ、(4)当該架橋フェノキシホスファゼン化合物のフェニル基およびヒドロキシフェニル基の含有割合が、上記フェノキシホスファゼン化合物中のフェニル基およびヒドロキシフェニル基の総数を基準として50~99.9%の範囲内となっていることが好ましい。

【0073】

上記(1)~(4)の条件を満たす(A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物を用いれば、得られる耐熱性樹脂組成物において難燃性をより一層向上させることが可能となる。なお、上記(1)~(4)の条件を満たす架橋フェノキシ

ホスファゼン化合物を、(A-3)フェニレン系架橋フェノキシホスファゼン化合物と称する。

【0074】

<(A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物の合成(製造)の一例>

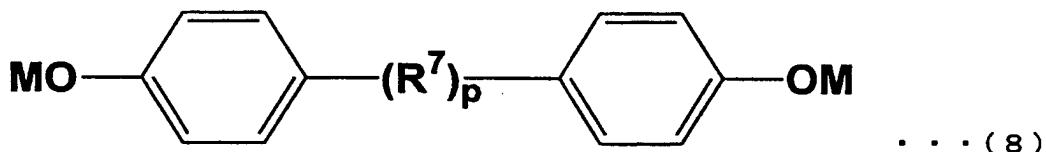
上記(A-2)架橋フェノキシホスファゼン化合物の製造方法は特に限定されるものではないが、上記(A-3)フェニレン系架橋フェノキシホスファゼン化合物を例に挙げて、合成方法の一例を説明する。

【0075】

まず、上記一般式(4)または(5)で表されるジクロルホスファゼン化合物とアルカリ金属フェノラートとを反応させる。このとき用いられるアルカリ金属フェノラートとしては、上記一般式(6)および(7)で表されるアルカリ金属フェノラートに加えて、次に示す一般式(8)および(9)

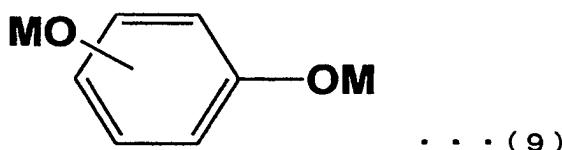
【0076】

【化15】



【0077】

【化16】



【0078】

(ただし、式中、Mはアルカリ金属を示し、R⁷は-C(CH₃)₂-、-SO₂-、-S-または-O-を示し、pは0または1を示す。)
で表されるアルカリ金属ジフェノラートとを併用する。

【0079】

これによって得られる化合物は、一般式(4)または(5)で表される構造にメトキシフェニル基(およびフェニル基)が導入されるとともに、上記一般式(

8)・(9)で表されるアルカリ金属ジフェノラートによって一般式(4)または(5)で表される構造が架橋された構造となっている。その後、ピリジンハロゲン化水素酸塩または三臭化ホウ素との反応によって、メチル基またはベンジル基を脱保護し水酸基に変える。これによって、一般式(1)および/または一般式(2)で表されるフェノキシホスファゼン化合物を芳香族ジオールで架橋した化合物、すなわち、上記(A-3)フェニレン系架橋フェノキシホスファゼン化合物を得ることができる。

【0080】

上記フェノキシホスファゼン化合物(架橋体も含む)の配合量は、特に限定されるものではないが、耐熱性樹脂組成物の全重量を100重量%とした場合、0.1～50重量%の範囲内であることが好ましい。0.1重量%未満の場合には難燃性の付与の効果が小さくなる場合があり、50重量%以上の場合には、接着性の低下や力学特性の低下が見られる場合がある。

【0081】

〔(B) エポキシ化合物〕

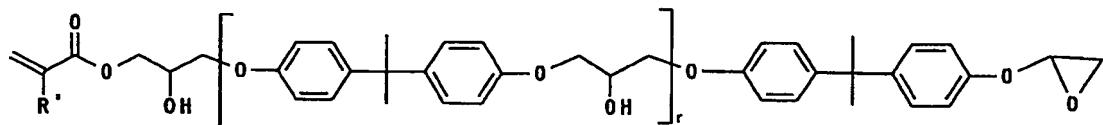
本発明に係るホスファゼン化合物の合成に用いられる不飽和二重結合を有する(B)エポキシ化合物について説明する。

【0082】

本発明に係る(B)エポキシ化合物は、分子内にエポキシ基と不飽和二重結合とを有している化合物であれば特に限定されないが、具体的には、例えば、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル、グリシジルビニルエーテルまたは一般式(10)

【0083】

【化17】



... (10)

【0084】

(ただし、式中 r は 0 ~ 40 の整数であり、 R^8 は H またはメチル基である)
で表される化合物等を挙げることができる。これら化合物は単独で用いてもよい
し、2種類以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

【0085】

上記 (A-1) フェノキシホスファゼン化合物 (フェノール性水酸基を有する
(A-11) 環状フェノキシホスファゼン化合物および/またはフェノール性水
酸基を有する (A-12) 鎖状フェノキシホスファゼン化合物) と、不飽和二重
結合を有する (B) エポキシ化合物との反応、すなわち本発明に係る二重結合ホ
スファゼン化合物の合成 (製造) は、以下のように行うことができる。

【0086】

まず、上記 (A-1) フェノキシホスファゼン化合物と (B) エポキシ化合物
とを有機溶媒中に溶解させる。有機溶媒としては、好ましくは、ベンゼン、トル
エン、キシレン等の芳香族類；エーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の
エーテル類；N, N-ジメチルホルムアミド等のN置換アミド類；等を用いるこ
とができる。これら有機溶媒は単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜組み合
わせて用いてもよい。なお、反応温度にて (A-1) フェノキシホスファゼン化
合物が融解する場合には、無溶媒にて行うことができる。

【0087】

(A-1) フェノキシホスファゼン化合物と (B) エポキシ化合物とが溶解し
た溶液を、室温以上溶媒の還流温度以下の温度範囲にて、ピリジン・トリエチル
アミン等の3級アミンの存在下で 1 ~ 20 時間反応させる。また、無溶媒の場
合には、融解した (A-1) フェノキシホスファゼン化合物に (B) エポキシ化
合物を溶解させ、この溶液を室温以上 (A-1) フェノキシホスファゼン化合物の
還流温度以下の温度範囲にて反応させる。これにより、本発明に係る二重結合ホ
スファゼン化合物を得ることができる。なお、この反応の際には、公知の安定剤
を添加することができる。

【0088】

上記反応においては、フェノール性水酸基を有する (A-1) フェノキシホス
ファゼン化合物と不飽和二重結合を有する (B) エポキシ化合物との反応量を調

整することにより、フェノキシホスファゼン化合物のすべてのフェノール性水酸基を、不飽和二重結合を有する（B）エポキシ化合物と反応させてもよい。また、本発明に係る二重結合ホスファゼン化合物を感光性樹脂組成物として用いる場合には、現像液であるアルカリ性水溶液への溶解性を向上させるために、ホスファゼン化合物のすべてのフェノール性水酸基と不飽和二重結合を有する（B）エポキシ化合物とを反応させずに、フェノール性水酸基を残したホスファゼン化合物としてもよい。

【0089】

上記（B）エポキシ化合物の配合量は、（A-1）フェノキシホスファゼン化合物のフェノール性水酸基に対して、3倍モル以下であることが好ましく、2.5倍モル以下であることがさらに好ましい。また、（B）エポキシ化合物の配合量の下限は、ホスファゼン化合物に導入する不飽和二重結合量によって決めればよい。ホスファゼン化合物に導入する不飽和二重結合量は、少なくとも、ホスファゼン化合物1分子当たり1個以上であることが好ましく、1.2個以上であることがより好ましい。したがって、ホスファゼン化合物1モル当たり、1モル以上の（B）エポキシ化合物を加えることが好ましく、1.2モル以上加えることがより好ましい。

【0090】

〔（C）イソシアネート化合物〕

本発明に係る二重結合ホスファゼン化合物の合成に用いられる不飽和二重結合を有する（C）イソシアネート化合物について説明する。

【0091】

本発明に係る（C）イソシアネート化合物は、分子内にイソシアネート基と不飽和二重結合とを有している化合物であれば特に限定されないが、具体的には、例えば、不飽和二重結合を有するイソシアネート化合物としては、メタクリロイルイソシアネート、アクリロイルイソシアネート、メタクリロイルエチルイソシアネート、アクリロイルエチルイソシアネート、メタクリロキシエチルイソシアネート、アクリロキシエチルイソシアネート、ビニルジメチルベンジルイソシアネート、m-イソプロペニル- α ， α -ジメチルベンジルイソシアネート、2-

メタクリロイルオキシエチルイソシアネートなどを挙げることができる。これら化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上組み合わせて用いてもよい。

【0092】

上記(A-1)フェノキシホスファゼン化合物(フェノール性水酸基を有する)(A-11)環状フェノキシホスファゼン化合物および/またはフェノール性水酸基を有する(A-12)鎖状フェノキシホスファゼン化合物)と、不飽和二重結合を有する(C)イソシアネート化合物との反応、すなわち本発明に係る二重結合ホスファゼン化合物の合成(製造)は、以下のように行うことができる。

【0093】

まず、(A-1)フェノキシホスファゼン化合物と(C)イソシアネート化合物とを有機溶媒に溶解させる。有機溶媒としては、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-ホルミルピペリジン、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド、N、N-ジメチルプロピオニアミド、N-メチル- α -ピロリドン、N-メチル- α -ピペリドン、N-メチルカプロラクタム等のN置換アミド類；N-テトラメチルウレア、N-アセチル- α -ピロリドン、N-アセチル- α -ピペリドン、N-アセチルカプロラクタムなどのN置換ウレア類；N-テトラメチルチオウレアなどのN置換チオウレア類；ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジイソプロピルスルホキシド、ジ-n-プロピルスルホキシド、ジイソブチルスルホキシド、ジ-n-ブチルスルホキシドなどのスルホキシド類；および、ヘキサメチルホスホリルアミド、ヘキサエチルホスホリルアミドなどのN置換ホスホリルアミド類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族類；エーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；等を用いることができる。これら有機溶媒は単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜組み合わせて用いてもよい。なお、反応温度にて(A-1)フェノキシホスファゼン化合物が融解する場合には、無溶媒にて行うことができる。

【0094】

(A-1)フェノキシホスファゼン化合物と(C)イソシアネート化合物とが溶解した溶液を、室温以上溶媒の還流温度以下の温度範囲にて1~20時間反応

させる。無溶媒の場合には、融解した（A-1）フェノキシホスファゼン化合物に（C）イソシアネート化合物を溶解させ、この溶液を室温以上（A-1）フェノキシホスファゼン化合物の還流温度以下の温度範囲にて反応させる。これにより、本発明に係る二重結合ホスファゼン化合物を得ることができる。なお、この反応の際には、公知の安定剤を添加することができる。

【0095】

フェノール性水酸基を有する（A-1）フェノキシホスファゼン化合物と、不飽和二重結合を有する（C）イソシアネート化合物との反応量を調整することにより、フェノキシホスファゼン化合物のすべてのフェノール性水酸基を、不飽和二重結合を有するイソシアネート化合物と反応させてもよい。また、本発明のホスファゼン化合物を感光性樹脂組成物として用いる場合には、現像液であるアルカリ性水溶液への溶解性を向上させるために、ホスファゼン化合物のすべてのフェノール性水酸基と不飽和二重結合を有するイソシアネート化合物とを反応させずに、フェノール性水酸基を残したホスファゼン化合物としてもよい。

【0096】

上記（C）イソシアネート化合物の配合量は、（A-1）フェノキシホスファゼン化合物のフェノール性水酸基に対して、3倍モル以下であることが好ましく、2.5倍モル以下であることがさらに好ましい。また、（C）イソシアネート化合物の配合量の下限は、ホスファゼン化合物に導入する不飽和二重結合量によって決めればよい。ホスファゼン化合物に導入する不飽和二重結合量は、少なくとも、ホスファゼン化合物1分子当たり1個以上であることが好ましく、1.2個以上であることがより好ましい。したがって、ホスファゼン化合物1モル当たり、1モル以上の（C）イソシアネート化合物を加えることが好ましく、1.2モル以上加えることがより好ましい。

【0097】

さらに、上記の例では、本発明に係る二重結合ホスファゼン化合物を合成するときに、（A-1）フェノキシホスファゼン化合物、および／または、（A-2）架橋フェノキシホスファゼン化合物と、（B）エポキシ化合物、または、（C）イソシアネート化合物とを反応させているが、本発明に係る二重結合ホスファ

ゼン化合物の合成においては、(A-1) フェノキシホスファゼン化合物、および/または、(A-2) 架橋フェノキシホスファゼン化合物と、(B) エポキシ化合物、および、(C) イソシアネート化合物とを反応させてもよい。このときの反応条件は、特に限定されるものではなく、上記[(B) エポキシ化合物]または[(C) イソシアネート化合物]の項で説明した反応条件を適宜選択または組み合わせて用いればよい。

(II) 感光性樹脂組成物

本発明に係る感光性樹脂組成物は、上記二重結合ホスファゼン化合物および(D) 可溶性ポリイミド樹脂を少なくとも含むものである。

【0098】

[(D) 可溶性ポリイミド樹脂]

上記(D) 可溶性ポリイミド樹脂における「可溶性」とは、上述したように、有機溶媒に可溶性を示すことを指すが、より具体的には、ジオキソラン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンから選択される少なくとも1種の有機溶媒に、室温～100℃の温度範囲において1重量%以上溶解することを指す。

【0099】

上記(D) 可溶性ポリイミド樹脂は、樹脂骨格に繰り返し単位としてイミド環を有する樹脂であればよい。具体的には、ポリイミド(イミド環のみを有する樹脂、狭義のポリイミド樹脂)の他に、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド、ポリエーテルイミド、マレイイミド等、イミド環以外の繰り返し単位を有する広義のポリイミド樹脂も含まれる。

【0100】

ここで、(D) 可溶性ポリイミド樹脂は、一般に、次の2つの製造方法により製造される。まず、第1の方法では、原料となるモノマー成分として、酸二無水物成分とジアミン成分とを用い、これらモノマー成分を反応させてポリアミド酸(ポリアミック酸)を重合し、これをイミド化することにより可溶性ポリイミド樹脂を得る。また、第2の方法では、原料となるモノマー成分として、酸二無水

物成分とイソシアネート成分とを用い、これらモノマー成分を反応させて可溶性ポリイミド樹脂を得る。

【0101】

上記（D）可溶性ポリイミド樹脂の具体的な構成は特に限定されるものではないが、本発明では、上記モノマー成分として、後述する特定構造の酸二無水物、ジアミン、またはイソシアネートを用いることにより、本発明に係る感光性樹脂組成物により好適な（D）可溶性ポリイミド樹脂を得ることができる。この（D）可溶性ポリイミド樹脂の製造方法については後述する。

【0102】

なお、上記第1の方法のように、ポリアミド酸を用いた場合にはイミド化する必要が生じ、250℃以上の高温に長時間曝す必要があったため、銅箔あるいはポリイミド以外の部分が劣化することがあった。しかしながら、本発明に係る（D）可溶性ポリイミド樹脂では、既にイミド化したものを用いることが好ましく、この場合、感光性樹脂組成物においては劣化が生じない。

【0103】

＜酸二無水物成分＞

本発明において好適に用いられる（D）可溶性ポリイミド樹脂では、原料のうち、酸二無水物成分としては酸二無水物であれば特に限定されることはないが、具体的には、例えば、2, 2' -ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4' -テトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペニタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペニチル酢酸二無水物、3, 5, 6-トリカルボキシノルボナン-2-酢酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、5-（2, 5-ジオキソテトラヒドロフルラル）-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、ビシクロ[2, 2, 2]-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物。

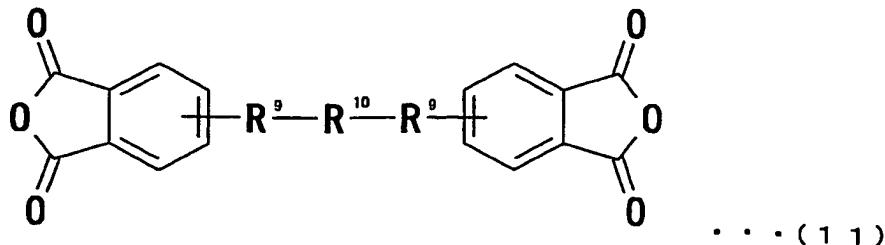
物；ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4' -ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4' -ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4' -ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4' -パーカルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4' -ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4' -ジフェニルメタン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物；等を挙げることができる。これらのテトラカルボン酸二無水物は、単独で用いてもよいし、2種以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

【0104】

特に、耐熱性と機械特性とを高次元で発現するためには、次に示す一般式(1 1)または(1 2)

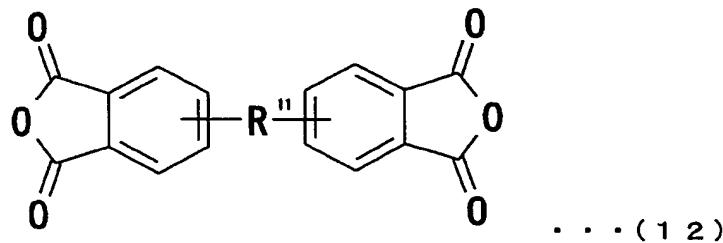
【0105】

【化18】



【0106】

【化19】

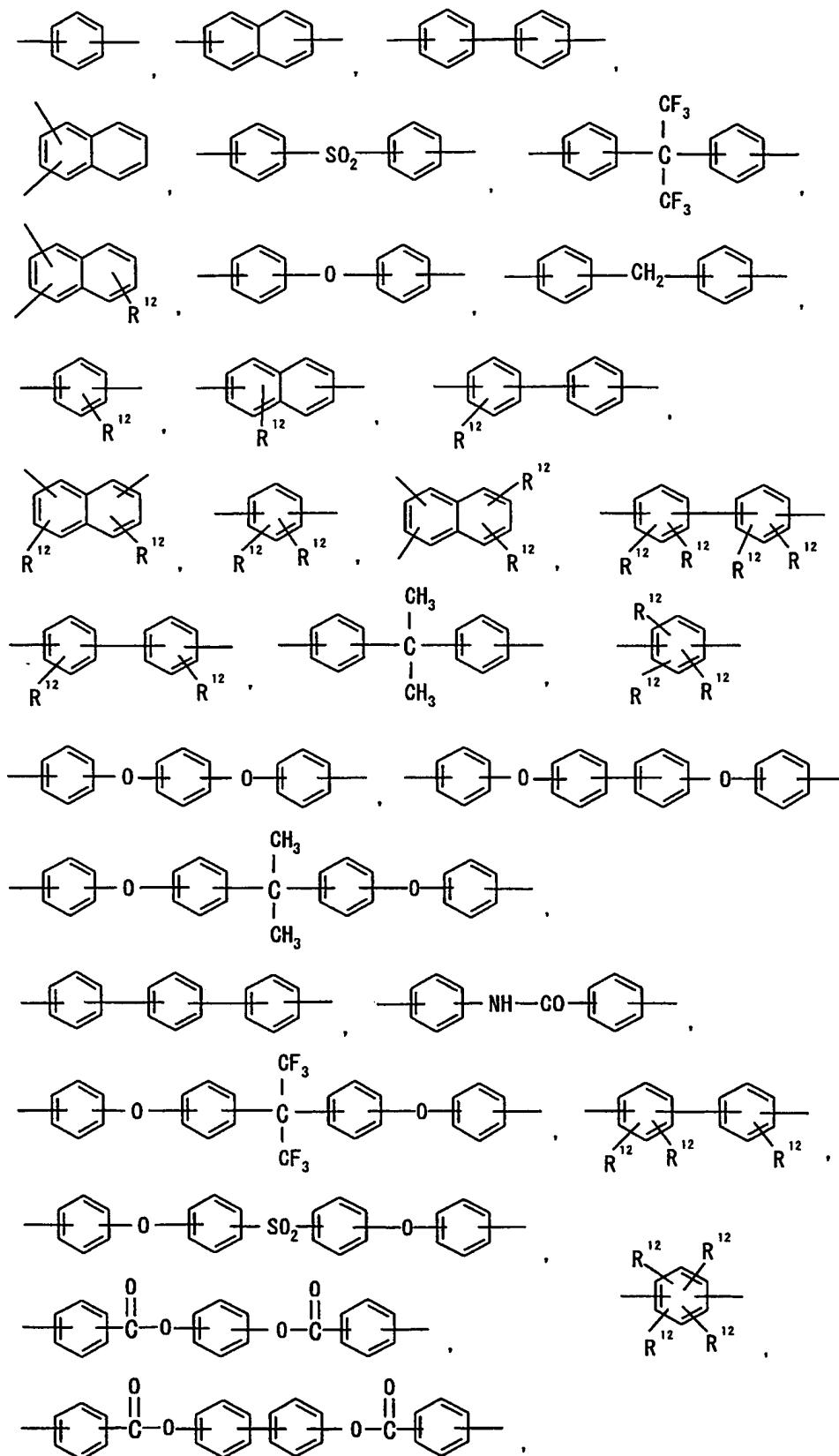


【0107】

(ただし、式中 R⁹は、エステル結合またはエーテル結合を示し、R¹⁰は2価の有機基であり、特に一般式群 (13)

【0108】

【化20】



... (13)

【0109】

(ただし、式中R¹²は、水素、ハロゲン、メトキシまたは炭素数1～16のアルキル基を示す。)

より選択される構造であることが望ましい。また、式中R¹¹は、直接結合、-O-、-CH₂-、-(C=O)-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-または-SO₂-を示す。)

で表される構造の酸二無水物を用いることが望ましい。

【0110】

有機溶媒への溶解性の高い可溶性ポリイミド樹脂を得るために、一般式(11)または(12)で表される化合物中、2, 2'ーへキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物、2, 3, 3', 4'ービフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4-(4, 4'ーイソプロピリデンジフェノキシ)ビスフタル酸無水物、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'ーテトラカルボン酸二無水物を一部用いることが望ましい。

【0111】

<ジアミン成分>

本発明において好適に用いられる(D)可溶性ポリイミド樹脂では、原料のうち、ジアミン成分としてはジアミンであれば特に限定されない。ただし、感光性樹脂を現像するために用いられる現像液が、環境に対する影響から有機溶媒系の現像液から水溶液系特にアルカリ水溶液系の現像液に代わってきているため、アルカリ水溶液系の現像液で現像できるように、本実施の形態では、可溶性ポリイミド樹脂の原料となるジアミン成分として、分子内にカルボキシル基または水酸基を1個または2個有するジアミン(説明の便宜上、ヒドロキシジアミンと称する)を用いることが好ましい。これによりカルボキシル基または水酸基を有する可溶性ポリイミド樹脂を得ることができ、アルカリ水溶液で現像することができる。

【0112】

上記ヒドロキシジアミンのうち、カルボキシル基を2個有するジアミンとしては、カルボキシル基を2個有していれば特に限定されるものではないが、具体的

には、例えば、2, 5-ジアミノテレフタル酸等のジアミノフタル酸類；3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシビフェニル等のカルボキシビフェニル化合物類；3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-カルボキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-アミノ-3-カルボキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-カルボキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルアルカン類；3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルエーテル等のカルボキシジフェニルエーテル化合物；3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルфон、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルスルfon、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルスルfon等のジフェニルスルfon化合物；2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス[(カルボキシフェノキシ)フェニル]アルカン化合物類；2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]スルfon等のビス[(カルボキシフェノキシ)フェニル]スルfon化合物；等を挙げることができる。これらカルボキシル基を2個有するジアミンは、単独で用いてもよいし、2種以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

【0113】

また、本発明の(D)可溶性ポリイミド樹脂のCOOH当量(カルボン酸当量)は、300～3000であることが望ましい。これは、前述のカルボキシル基を有するジアミンを(D)可溶性ポリイミド樹脂の原料として用いることにより実現される。(D)可溶性ポリイミド樹脂の好ましいカルボン酸当量としては、

350～2500であり、さらに好ましくは、350～2000である。カルボン酸当量が、3000を超えると、水溶液系のアルカリ現像液に溶解しにくくなり、現像時間が長くなるため望ましくない。なお、ここでいうカルボン酸当量とはカルボン酸1個当たりの平均分子量のことを指す。例えば、1g中に5ミリモルのカルボン酸があればカルボン酸当量は200である。また、例えば、平均繰り返し単位1000の樹脂において、平均繰り返し単位当たりカルボン酸が2個あればカルボン酸当量は500となる。

【0114】

なお、カルボキシル基を2個以上含有するジアミンを用いた場合には、300以下のカルボン酸当量を実現可能であるものの、溶解性の高い構造とするにはある程度分子量の大きなモノマーを用いる必要があるため、300以上であることが好ましい。

【0115】

上述の好ましいカルボン酸当量を実現するには、分子内にカルボキシル基を2個以上有するジアミンを用いることが望ましい。このジアミンを用いることにより、別種のジアミンを共重合した場合であっても所定のカルボン酸当量を実現することが可能になり、物性の設計が容易になるため望ましい。前述のカルボン酸当量を満足すれば、3, 5-ジアミノ安息香酸等のカルボキシル基を1個有するジアミンを用いることもできる。

【0116】

また、上記ヒドロキシジアミンのうち、水酸基を2個有するジアミンとしては、水酸基を2個有していれば特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、4, 6-ジアミノレゾルシノール、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシビフェニル等のヒドロキシビフェニル化合物類；3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2-ビス[3-アミノ-

4-ヒドロキシフェニル]プロパン、2,2-ビス[4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル]プロパン、2,2-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノ-2,2',5,5'-テトラヒドロキシジフェニルメタン等のヒドロキシジフェニルメタン等のヒドロキシジフェニルアルカン類；3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノ-2,2',5,5'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル等のヒドロキシジフェニルエーテル化合物；3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルфон、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシジフェニルスルфон、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジヒドロキシジフェニルスルfon、4,4'-ジアミノ-2,2',5,5'-テトラヒドロキシジフェニルスルfon等のジフェニルスルfon化合物；2,2-ビス[4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス[(ヒドロキシフェノキシ)フェニル]アルカン化合物類；4,4'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル等のビス(ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル化合物類；2,2-ビス[4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルfon等のビス[(ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルfon化合物；4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2,2-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]プロパン、4,4'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル等のビス(ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル化合物類等を挙げることができる。これら水酸基を2個有するジアミンは、単独で用いてもよいし、2種以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

【0117】

また、上記ヒドロキシジアミンとして、水酸基を1個有するジアミンを用いることもできる。具体的には、例えば、2,4-ジアミノフェノール等のジアミノフェノール類等を挙げることができる。

【0118】

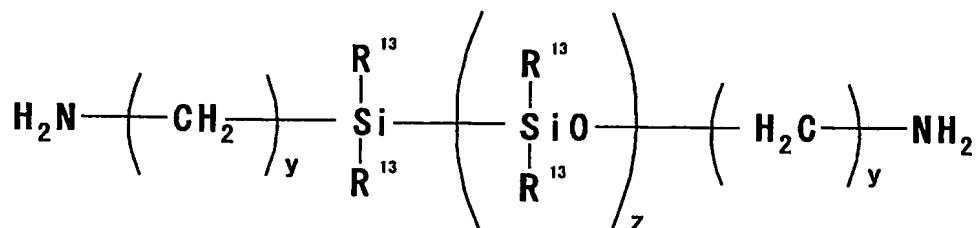
また、本発明の（D）可溶性ポリイミド樹脂の好ましいOH当量（水酸基当量）は、250～3000であり、さらに好ましい水酸基当量は、300～2000であり、最も好ましい水酸基当量は、300～1500である。水酸基当量が3000を超えると、アルカリ水溶液に溶けにくくなり、現像が困難になるため好ましくない。また、水酸基当量が250より小さいと、耐熱性が低下したり、吸水性の水酸基が多いために吸湿しやすくなり好ましくない。なお、ここでいう水酸基当量とは水酸基1個当たりの平均分子量のことを指す。例えば、1g中に5ミリモルの水酸基があれば水酸基当量は200である。また、例えば、平均繰り返し単位1000の樹脂において、平均繰り返し単位当たり水酸基が2個あれば水酸基当量は500となる。

【0119】

また、（D）可溶性ポリイミド樹脂の原料となるジアミン成分としては、上記ヒドロキシジアミンの他に、シロキサン結合（-Si-O-）を含むジアミン（説明の便宜上、シロキサンジアミンと称する）が用いられることが好ましい場合がある。上記シロキサンジアミンとしては、具体的には、例えば、次に示す一般式（14）

【0120】

【化21】



··· (14)

【0121】

（ただし、式中R¹³は、炭素数1～12のアルキル基またはフェニル基を示し、yは1～40の整数を示し、zは1～20の整数を示す。）

で表される化合物を挙げることができる。このようなシロキサンジアミンを用いれば、得られる（D）可溶性ポリイミド樹脂において、有機溶媒への溶解性を向

上させることができる。さらに、一般式（14）で表されるシロキサンジアミンを用いた場合には、柔軟性・溶解性の高い可溶性ポリイミド樹脂が得られるため望ましい。

【0122】

上記一般式（14）の式中、R¹³の好ましい例としては、メチル基、エチル基、フェニル基を挙げることができる。中でも特に好ましいのはメチル基である。また、zは2～10の整数であることがより好ましく、2～5の整数であることが特に好ましい。yは、4～30の整数であることがより好ましく、5～20の整数であることがさらに好ましく、8～15の整数であることが特に好ましい。yの値の範囲は、可溶性ポリイミド樹脂の物性に与える影響が大きいため、yの値が小さい場合には、得られた可溶性ポリイミド樹脂の可とう性が乏しくなり、また大きすぎる場合には可溶性ポリイミド樹脂の耐熱性が損なわれる傾向にある。また、上記シロキサンジアミンは、全ジアミン成分中、5～70モル%用いることが好ましく、10～50モル%用いることがさらに好ましい。

【0123】

また、（D）可溶性ポリイミド樹脂の原料となるジアミン成分としては、ジアミンであれば特に限定されず、上記ヒドロキシジアミンやシロキサンジアミン以外の他のジアミンであってもよい。他のジアミンとしては、具体的には、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルфон、1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 5-ジアミノ-3'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3, 5-ジアミノ-4'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 7-ジアミノフルオレン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2, 2

’，5，5’-テトラクロロ-4，4’-ジアミノビフェニル、2，2’-ジクロロ-4，4’-ジアミノ-5，5’-ジメトキシビフェニル、3，3’-ジメトキシ-4，4’-ジアミノビフェニル、4，4’-ジアミノ-2，2’-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、2，2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2，2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1，4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4，4’-ビス(4-アミノフェノキシ)-ビフェニル、1，3’-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、9，9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4，4’-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4，4’-(m-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2，2’-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4，4’-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタフルオロビフェニル等の芳香族ジアミン；ジアミノテトラフェニルチオフェン等の芳香環に結合された2個のアミノ基と当該アミノ基の窒素原子以外のヘテロ原子とを有する芳香族ジアミン；1，1-メタキシリレンジアミン、1，3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4，4-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1，4-ジアミノシクロヘキサン、イソフォロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4，7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6，2，1，02.7]一ウンデシレンジメチルジアミン、4，4’-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)等の脂肪族ジアミンおよび脂環式ジアミン；等を挙げることができる。これらの他のジアミンは単独で用いてもよいし、2種以上を適宜組み合わせて用いてよい。

【0124】

芳香族ジアミンを用いる場合、m-位(3-)にアミノ基を持つジアミンを用いれば、g線・i線領域での可溶性ポリイミド樹脂自体の光の吸収が小さくなる傾向にあり、感光性樹脂組成物を設計する際に有利である。

【0125】

< (D) 可溶性ポリイミド樹脂の合成>

本発明で用いられる上記 (D) 可溶性ポリイミド樹脂は、公知の方法で製造することができる。具体的には、上記 (D) 可溶性ポリイミド樹脂の合成方法（製造方法）は、用いられる原料の違いによって、大きく次の2つの方法に分けることができる。

【0126】

まず第1の方法は、原料（モノマー成分）として、酸二無水物成分およびジアミン成分を用いる場合の方法であり、これらモノマー成分を重縮合させて前駆体であるポリアミド酸（ポリアミック酸）を合成し、これをさらに化学的または熱的に脱水環化（イミド化）させるという二段階の方法である。一方、第2の方法は、原料として、酸二無水物成分およびイソシアネート成分を用いる場合の方法であり、これらモノマー成分を重合してポリイミド樹脂を得るという一段階の方法である。

【0127】

以下の説明では、第1の方法におけるポリアミド酸の合成（製造）およびポリアミド酸のイミド化と、第2の方法とをそれぞれ順に詳述する。

【0128】

<第1の方法におけるポリアミド酸の合成（製造）方法>

ポリアミド酸の合成（製造）方法は、少なくとも1種の酸二無水物を含んでなる酸二無水物成分と、少なくとも1種のジアミンを含んでなるジアミン成分とを有機溶媒中で反応させる方法である。このとき、上記酸二無水物成分とジアミン成分とは実質的に等モルとなるように配合する。したがって、1種類のみの酸二無水物およびジアミンを用いる場合は、互いに等モルとなるように配合すればよいし、2種以上の酸二無水物および2種以上のジアミンを用いる場合、酸二無水物成分の全量（複数の酸二無水物の全量）とジアミン成分の全量（複数のジアミンの全量）とを実質的に等モルとなるように配合すればよい。複数の酸二無水物およびジアミンを用いる場合には、ポリアミド酸共重合体を任意に得ることができる。

【0129】

上記ポリアミド酸の合成において、各モノマー成分を反応させる方法は特に限定されるものではないが、一般的には、有機溶媒中に、実質的に等モル量の酸二無水物成分およびジアミン成分を溶解させた後、各種反応条件を制御しながら重合が完了するまで攪拌する方法が用いられる。この方法により有機溶媒にポリアミド酸が溶解してなる溶液（以下、ポリアミド酸溶液と称する）を得ることができる。

【0130】

上記酸二無水物成分およびジアミン成分を添加する順序としては、例えば、（1）ジアミン成分を有機溶媒に溶解させ、その後、酸二無水物成分を添加する、（2）酸二無水物成分を有機溶媒に溶解させ、その後、ジアミン成分を添加する、（3）有機溶媒中に適量のジアミン成分を加えて溶解させ、続いて、ジアミン成分に対してモル比で過剰となる酸二無水物成分を加え、加えた酸二無水物成分の過剰量に相当する量のジアミン成分を添加する、等の方法を挙げができるが特に限定されるものではない。なお、ここでいう「溶解」とは、溶媒が溶質を完全に溶解した状態だけではなく、溶質が溶媒中に均一に分散または拡散して、実質的に溶解している状態と同じ状態となる場合を含むものとする。

【0131】

上記ポリアミド酸の合成反応における合成条件は特に限定されるものではなく、上記モノマー成分を重合させることによってポリアミド酸を十分に合成できる条件であればよい。本発明では、合成条件のうち、温度条件、反応時間、使用する有機溶媒については、次に示すように規定すると好ましい。

【0132】

まず、上記ポリアミド酸の合成反応における温度条件は、酸二無水物成分とジアミン成分とを重合させることができる温度範囲であれば特に限定されるものではないが、その上限は80℃以下であることが好ましく、50℃以下であることがより好ましく、30℃以下であることがさらに好ましく、20℃以下であることが特に好ましい。また、その下限は、-20℃以上であることが好ましい。

【0133】

次に、上記ポリアミド酸の合成反応における反応時間は、酸二無水物成分とジ

アミン成分との重合反応を完了させることができるものではあるが、その上限は一般的に50時間であれば十分であり、12時間以下であってもよい。一方、その下限は、30分以上であることが好ましく、3時間以上であることがより好ましい。

【0134】

次に、上記ポリアミド酸の合成反応に使用する有機溶媒は、ポリアミド酸を十分に溶解できる溶媒であれば特に限定されるものではないが、通常は有機極性溶媒が用いられる。さらに、ポリアミド酸を合成する時の粘度の増加を抑制して攪拌しやすくする点や、得られる(D)可溶性ポリイミド樹脂を乾燥させやすくする点等から、ポリアミド酸を良好に溶解することができ、かつ、なるべく沸点の低い有機極性溶媒を選択することが好ましい。これによって、(D)可溶性ポリイミド樹脂の製造工程の効率化を図ることが可能となる。

【0135】

ポリアミド酸の合成反応に使用する上記有機極性溶媒としては、具体的には、例えば、N,N-ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒；N,N-ジメチルアセトアミドやN,N-ジエチルアセトアミド等のアセトアミド系溶媒；N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン等のピロリドン系溶媒；フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコール等のフェノール系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒；メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒；ブチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒；ヘキサメチルホスファミド、 γ -ブチロラクトン等を挙げることができるが特に限定されるものではない。

【0136】

上記各有機極性溶媒は、単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜混合して用いてもよい。さらに、必要に応じて、上記各有機極性溶媒と、キシレンまたはトルエン等の芳香族炭化水素とを組み合わせて用いてもよい。

【0137】

上記合成方法により得られるポリアミド酸溶液の具体的な条件は特に限定されるものではないが、対数粘度については、次に示す範囲内とすることが好ましい。すなわち、ポリアミド酸を0.5g/N-メチル-2-ピロリドン100mlの濃度溶液とした場合に、30℃における対数粘度が0.2~4.0(デシリットル/グラム)の範囲内であることが好ましく、0.3~2.0(デシリットル/グラム)の範囲内であることがより好ましい。

【0138】

本発明に用いられるポリアミド酸は、上記のように、有機溶剤中にて酸二無水物成分とジアミン成分とを反応させることにより得られる。この反応は、アルゴンまたは窒素等の不活性雰囲気中において、ジアミン成分を有機溶媒中に溶解またはスラリー状に拡散させた後に、酸二無水物を添加することによっても行うことができる。添加する酸二無水物は、有機溶媒中に溶解またはスラリー状に拡散させた状態のものか、または固体の状態のものを用いればよい。この場合、反応温度は、-20℃~90℃が望ましく、反応時間は30分から24時間程度であることが望ましい。

【0139】

また、本発明に用いられるポリアミド酸の平均分子量は、5000~10000であることが望ましい。平均分子量が5000未満では、できあがったポリイミド組成物の分子量も低くなり、そのポリイミド組成物をそのまま樹脂として用いても樹脂が脆くなる傾向にある。一方、平均分子量が1000000を越える場合には、ポリアミド酸ワニスの粘度が高くなりすぎるため取扱いが難しくなる傾向にある。また、このポリイミド組成物に各種の有機添加剤、無機のフィラー類、または各種の強化材を混合することも可能である。

【0140】

〈第1の方法におけるポリアミド酸のイミド化〉

本発明で用いられる(D)可溶性ポリイミド樹脂は、上記合成方法により得られたポリアミド酸をイミド化することにより得られる。このイミド化の具体的な手法としては、特に限定されるものではないが、例えば、熱的手法または化学的手法により、ポリアミド酸溶液中のポリアミド酸を脱水閉環することによって行

われる。ここでいう熱的手法とは、ポリアミド酸溶液を熱処理して脱水する方法であり、化学的手法とは、脱水剤を用いて脱水する方法である。これらの手法の他、減圧下で加熱処理を行うことによりイミド化する方法もある。

【0141】

(1) 热的手法

上記熱的手法は、加熱によってポリアミド酸を脱水閉環する方法であれば特に限定されるものではない。具体的には、例えば、上記ポリアミド酸溶液を加熱処理することによってイミド化反応を進行させ、同時に溶媒を蒸発させる等の方法を挙げることができる。加熱処理の条件は特に限定されるものではないが、加熱温度が300℃以下であり、加熱時間が約5分～10時間の範囲内であることが好ましい。また、トルエンやキシレン等の還流による熱環化法等も用いることができる。この熱的手法により、(D) 可溶性ポリイミド樹脂を得ることができる。

【0142】

(2) 化学的手法

上記化学的手法は、例えば、上記ポリアミド酸溶液に、化学量論量以上の脱水剤と触媒とを加えることによって、脱水反応および有機溶媒の蒸発を行う方法を挙げることができる。この化学的手法により、(D) 可溶性ポリイミド樹脂を得ることができる。

【0143】

上記脱水剤としては、具体的には、例えば、無水酢酸等の脂肪族酸無水物；無水安息香酸等の芳香族酸無水物；N, N' -ジシクロヘキシルカルボジイミド、N, N' -ジイソプロピルカルボジイミド等のカルボジイミド類；等を挙げることができる。また、上記触媒としては、具体的には、例えば、トリエチルアミン等の脂肪族第3級アミン類；ジメチルアニリン等の芳香族第3級アミン類；ピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、イソキノリン等の複素環式第3級アミン類；等を挙げることができる。

【0144】

上記化学的手法の条件は特に限定されるものではないが、反応温度は100℃

以下であることが好ましく、反応時間は、約1分～50時間の範囲内であることが好ましい。また、有機溶媒の蒸発の条件も特に限定されるものではないが、加熱温度は200℃以下であることが好ましく、加熱時間は約5分～12時間の範囲内であることが好ましい。

【0145】

（3）減圧下での加熱処理

熱的手法および化学的手法以外の方法の一つとして、上記減圧下での加熱処理によるイミド化（説明の便宜上、減圧加熱手法と称する）が挙げられる。この減圧加熱手法によっても（D）可溶性ポリイミド樹脂を得ることができる。減圧加熱手法における処理条件としては、イミド化が実施できる条件であれば特に限定されるものではないが、処理条件のうち、加熱条件および圧力条件は次に示すように規定すると好ましい。

【0146】

まず、加熱条件は、80～400℃の範囲内であればよいが、効率よくイミド化および脱水を行うためには、その下限を100℃以上とすることが好ましく、120℃以上とすることがより好ましい。一方、加熱処理における最高温度（上限）は、得られる（D）可溶性ポリイミド樹脂の熱分解温度以下とすることが好ましい。したがって、加熱の上限は、通常、イミド化の完結温度である約250～350℃の範囲内に設定されることが好ましい。

【0147】

次に、圧力条件は低圧であればとくに限定されるものではないが、具体的には、0.001～0.9気圧の範囲内であることが好ましく、0.001～0.8気圧の範囲内であることがより好ましく、0.001～0.7気圧の範囲内であることがさらに好ましい。換言すれば、減圧加熱手法における圧力の上限は1気圧未満であればよく、0.9気圧以下が好ましく、0.8気圧以下がより好ましく、0.7気圧以下がさらに好ましい。一方、下限は特に限定されるものではないが0.001気圧以上であればよい。

【0148】

上記減圧加熱手法によりポリアミド酸をイミド化する方法では、イミド化によ

って生成する水を積極的に系外に除去することができる。そのため、ポリアミド酸の加水分解を抑制することができる。また、ポリアミド酸の原料である酸二無水物成分には、不純物として、片側開環物または両側開環物が含まれているが、減圧加熱手法を用いることにより、これら片側開環物または両側開環物を閉環させることができる。その結果、得られる（D）可溶性ポリイミド樹脂をより高分子量とすることができます。

【0149】

ここで、ポリアミド酸溶液を減圧下で加熱乾燥して直接イミド化する具体的な方法について説明する。

【0150】

ポリアミド酸溶液をイミド化する方法は、上述のように、減圧下で加熱乾燥可能な方法であればよいが、例えば、バッチ式の方法として真空オーブンを利用した加熱乾燥による方法、または連続式の方法として減圧装置の付随した2軸または3軸押出し機を利用した加熱乾燥による方法を用いることによりイミド化することができる。これら的方式は、生産量等を考慮して選択すればよい。

【0151】

上記の減圧装置の付随した2軸または3軸押出し機とは、熱可塑性樹脂を加熱溶融して押出しを行う一般的な溶融押出し機に、減圧して溶媒を除去する装置を付随させたものである。2軸または3軸の押出し機を用いることにより、ポリアミド酸溶液は押出し機により混練され、溶媒とイミド化時に生成した水とが除去されて、（D）可溶性ポリイミド樹脂を得ることができる。

【0152】

このようにすれば、カルボン酸当量が300～3000である本発明の（D）可溶性ポリイミド樹脂、または水酸基当量が250～3000である本発明の（D）可溶性ポリイミド樹脂を得ることができる。また、カルボキシル基または水酸基を有することにより、アルカリ水溶液に可溶な可溶性ポリイミド樹脂を提供することができる。

【0153】

（4）溶媒を蒸発させない固形化手法

上記の熱的手法および化学的手法、あるいは減圧加熱手法では、イミド化の過程で溶媒を蒸発させるようになっているが、例えば、熱的手法や化学的手法では、溶媒を蒸発させないで固形の（D）可溶性ポリイミド樹脂を得る手法もある。具体的には、この手法では、上記熱的手法または化学的手法によって得られる（D）可溶性ポリイミド樹脂の溶液を、貧溶媒中に加え、ポリイミド樹脂を析出させ、乾燥することにより、固形の（D）可溶性ポリイミド樹脂を得る。

【0154】

この手法で用いられる貧溶媒としては、得られた（D）可溶性ポリイミド樹脂の溶液の溶媒とは良好に混合するが、（D）可溶性ポリイミド樹脂は溶解しにくい性質の溶媒であれば特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ベンゼン、メチルセロソルブ（登録商標）、メチルエチルケトン、水等を挙げることができる。

【0155】

この方法によれば、貧溶媒中で（D）可溶性ポリイミド樹脂を析出させるので、固形の（D）可溶性ポリイミド樹脂が得られるだけでなく、不純物を除去して精製することもできる。不純物としては、未反応のモノマー成分（酸二無水物・ジアミン）、無水酢酸やピリジン（化学的手法の場合）、トルエンやキシレン（熱的手法の場合）が挙げられる。貧溶媒で析出する手法では、これら不純物を除去して精製・乾燥することができるので、得られる（D）可溶性ポリイミド樹脂の品質を向上することが可能となる。

【0156】

＜第2の方法＞

（D）可溶性ポリイミド樹脂を合成（製造）する第2の方法は、少なくとも1種の酸二無水物を含んでなる酸二無水物成分と、少なくとも1種のジイソシアネートを含んでなるイソシアネート成分とを有機溶媒中で反応させる方法である。このとき、上記第1の方法におけるポリアミド酸の合成と同様に、酸二無水物成分とイソシアネート成分とは実質的に等モルとなるように配合すればよい。

【0157】

上記第2の方法において、各モノマー成分を反応させる方法は特に限定される

ものではないが、一般的には、上記ポリアミド酸の合成と同様に、有機溶媒中に、実質的に等モル量の酸二無水物成分およびイソシアネート成分を溶解させた後、各種反応条件を制御しながら重合が完了するまで攪拌する方法が用いられる。この方法により有機溶媒にポリイミド酸が溶解してなる溶液（可溶性ポリイミド溶液）を1段階で得ることができる。

【0158】

各モノマー成分の反応は、無触媒でも行うことができるが、イソシアネート成分と活性水素化合物との反応に対する触媒を用いることが好ましい。この触媒としては、例えば、3級アミン類、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、あるいはコバルト、チタニウム、錫、亜鉛などの金属、半金属化合物等を挙げることができる。なお、第2の方法において酸二無水物成分およびイソシアネート成分を添加する順序も特に限定されるものではなく、上記ポリアミド酸の合成方法に順ずればよい。

【0159】

上記第2の方法において、（D）可溶性ポリイミド樹脂を合成する合成条件は特に限定されるものではなく、上記モノマー成分を重合させることによってポリイミドを十分に合成できる条件であればよい。本発明では、合成条件のうち、温度条件、使用する有機溶媒については、次に示すように規定すると好ましい。

【0160】

まず、上記第2の方法の合成反応における温度条件は、酸二無水物成分とイソシアネート成分とを重合させることができる温度範囲であれば特に限定されるものではないが、通常は、50～220℃の範囲内であることが好ましい。なお、反応時間も特に限定されるものではない。

【0161】

次に、上記第2の方法の合成反応に使用する有機溶媒は、得られる（D）可溶性ポリイミド樹脂を十分に溶解できる溶媒であれば特に限定されるものではないが、上記ポリアミド酸の合成の場合と同様に、合成時の粘度の増加を抑制して攪拌しやすくする点や、得られる（D）可溶性ポリイミド樹脂を乾燥させやすくする点等から、ポリイミドを良好に溶解することができ、かつ、なるべく沸点の低

い有機溶媒を選択することが好ましい。これによって、(D) 可溶性ポリイミド樹脂の製造工程の効率化を図ることが可能となる。

【0162】

第2の方法の合成反応に使用することができる上記有機溶媒としては、具体的には、例えば、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド、N、N-ジメチルメトキシアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスファミド等のアミド系有機溶媒；N-メチルカプロラクタム等のラクタム系有機溶媒；1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、テトラメチル尿素等の尿素系有機溶媒；1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ビス(2-メトキシエチル)エタン、ビス[2-(2-メトキシエトキシ)エタン]等の炭化水素系有機溶媒；ビス(2-メトキシエチル)エーテル、ビス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]エーテル、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジグライム等のエーテル系有機溶媒；γ-ブチロラクトン等のエステル系有機溶媒；ピリジン、ピコリン等のピリジン系有機溶媒；ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン等の硫黄系有機溶媒；ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロベンゼン等のニトロ系有機溶媒；アセトニトリル等のニトリル系有機溶媒；等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない、これら有機溶媒は単独で用いてもよいし、2種以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

【0163】

＜可溶性ポリイミド溶液＞

本発明における感光性樹脂組成物の調製では、得られた(D) 可溶性ポリイミド樹脂を所望の有機溶媒に溶解させることにより、可溶性ポリイミド溶液として用いることができる。可溶性ポリイミド溶液に用いられる有機溶媒としては、得られた(D) 可溶性ポリイミド樹脂を溶解することができる有機溶媒であれば特に限定されるものではないが、例えば、上述したポリアミド酸の合成反応に使用する有機極性溶媒を挙げることができる。これら有機溶媒は単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

【0164】

上記可溶性ポリイミド溶液の濃度は特に限定されるものではなく、得られる感光性樹脂組成物の用途（使用目的）や使用方法等によって適宜決定すればよいが、通常は1～30重量%の範囲内であればよい。また、可溶性ポリイミド溶液における粘度も特に限定されるものではないが、通常は、N-メチル-2-ピロリドン溶液とした場合に、30℃における対数粘度が0.1～2.5（デシリットル／グラム）の範囲にあることが好ましい。対数粘度がこの範囲内であれば、一般的に見て（D）可溶性ポリイミド樹脂の分子量を好適な値とすることができます。

【0165】

なお、本発明にかかる感光性樹脂組成物においては、少なくとも上記（D）可溶性ポリイミド樹脂が1種含まれていればよいが、（D）可溶性ポリイミド樹脂が2種以上含まれていてもよいし、それ以外のポリイミド樹脂が含まれていてもよい。また、この（D）可溶性ポリイミド樹脂としては、イミド化前の前駆体であるポリアミド酸であってもよい。耐熱性樹脂組成物を調製する際に、各成分を配合する際に反応が起こりにくく安定性が高いことから、ポリアミド酸ではなくイミド化された（D）可溶性ポリイミド樹脂を用いることが好ましい。

【0166】

本発明に係る感光性樹脂組成物において、（D）可溶性ポリイミド樹脂の配合量は特に限定されるものではないが、感光性樹脂組成物の全量を100重量（質量）%としたとき、その下限は20重量%以上であることが好ましく、30重量%以上であることがより好ましい。一方、その上限は、80質量%以下であることが好ましく、60質量%以下であることがより好ましい。（D）可溶性ポリイミド樹脂の配合量がこのような範囲内であれば、感光性樹脂組成物の加工性や、当該感光性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化樹脂（硬化物）の誘電特性や耐熱性等の諸物性を優れたものとすることができます。

【0167】

〈エポキシ変性ポリイミド樹脂〉

上述のように、本発明で用いられる（D）可溶性ポリイミド樹脂は、水酸基またはカルボキシル基を有していることが好ましい。カルボキシル基を有する可溶

性ポリイミド樹脂にエポキシ基を有するエポキシ化合物（説明の便宜上、可溶性ポリイミド樹脂に加えるエポキシ化合物を、PIエポキシ化合物と称する）を加えることにより、可溶性ポリイミド樹脂のカルボキシル基とPIエポキシ化合物のエポキシ基とが反応し、例えば、CO-O-CH₂-CH(OH)一の様に、エステル結合と2級水酸基とが生成する。このエステル結合と2級水酸基とを有する化合物は、現像時に金属イオンを取り込みにくいため、電気特性を落とさないことを見出した。加えて、アルカリ水溶液にて現像できることも見出した。よって、本発明の（D）可溶性ポリイミド樹脂は、可溶性ポリイミド樹脂のカルボキシル基とエポキシ基とが反応して、エポキシ変性された可溶性ポリイミド樹脂（以下、エポキシ変性ポリイミド樹脂と称する）とすることが望ましい。

【0168】

すなわち、上記エポキシ変性ポリイミド樹脂は、カルボン酸当量が300～3000の（D）可溶性ポリイミド樹脂を、エポキシ基を有するPIエポキシ化合物で変性し、エポキシ変性ポリイミド樹脂とすることが望ましい。エポキシ変性ポリイミド樹脂の原料となる（D）可溶性ポリイミド樹脂の好ましいカルボン酸当量としては、350～2500、さらに好ましくは、350～2000である。カルボン酸当量が、3000を超えると、水溶液系のアルカリ現像液に溶解しにくくなり、現像時間が長くなるため望ましくない。また、カルボキシル基を2個以上含有するジアミンを用いれば、300以下のカルボン酸当量を実現可能であるが、溶解性の高い構造とするにはある程度分子量の大きなモノマーを用いる必要があり、300以下にすることは困難である。

【0169】

前述のカルボン酸当量を実現するには、前述の分子内にカルボキシル基を2個以上有するジアミンを用いることが望ましい。このジアミンを用いることにより、所定のカルボン酸当量を実現する際、別種のジアミンを共重合することが可能になり、物性の設計が容易になるため望ましい。

【0170】

なお、上記エポキシ変性ポリイミド樹脂の好ましい水酸基当量は、250～3000であり、さらに好ましい水酸基当量は、300～2000であり、最も好

ましい水酸基当量は、300～1500である。水酸基当量が3000より大きいと、アルカリ水溶液に溶けにくくなり、現像が困難になるため好ましくない。また、水酸基当量が250より小さいと、耐熱性が低下したり、吸水性の水酸基が多いために吸湿しやすくなるため好ましくない。

【0171】

次に、上記エポキシ変性ポリイミド樹脂の製造方法について説明する。前述のカルボキシル基を有する（D）可溶性ポリイミド樹脂を有機溶媒に溶かし、P Iエポキシ化合物と（D）可溶性ポリイミド樹脂のカルボキシル基とを反応させることによりエポキシ変性ポリイミド樹脂が得られる。

【0172】

反応に用いられる有機溶媒は、エポキシ基とは反応せず、カルボキシル基を有する（D）可溶性ポリイミド樹脂を溶解するものであれば特に限定されない。具体的には、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒；N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒；N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒；メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒；ブチルセロソルブ等のセロソルブ系あるいはヘキサメチルホスホルアミド； γ -ブチロラクトン；等を挙げることができ、更にはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素も使用可能である。これらの溶媒は単独で用いてもよいし2種類以上を混合して用いてもよい。本発明で用いられるエポキシ変性ポリイミド樹脂は最終的には、溶媒を除去して用いられる場合が殆どであるので、なるべく沸点の低い溶媒を選択することも重要である。

【0173】

＜P I エポキシ化合物＞

ここで、カルボキシル基を有する（D）可溶性ポリイミド樹脂と反応させるP Iエポキシ化合物について説明する。好ましいP Iエポキシ化合物としては、エポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物や、エポキシ基と不飽和二重結合また

は不飽和三重結合とを有するエポキシ化合物が挙げられる。

【0174】

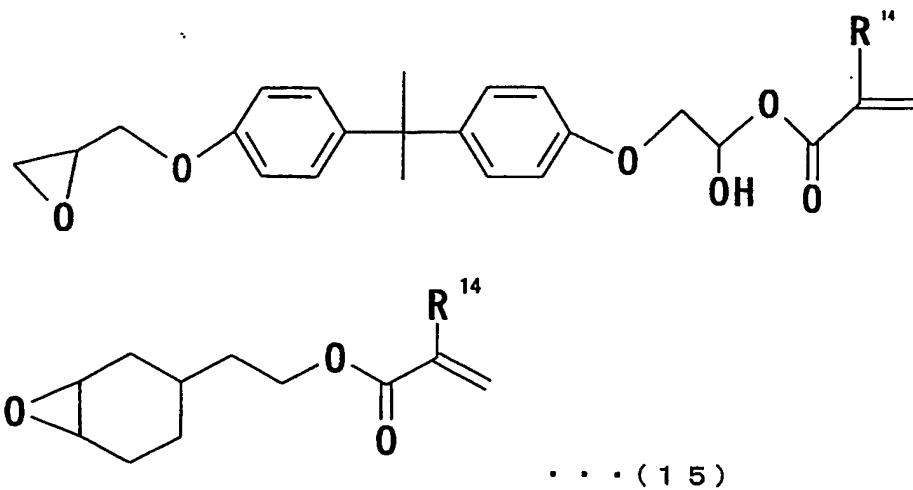
上記のエポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物とは、エポキシ基を分子内に2個以上持っている化合物をいう。具体的には、例えば、エピコート828（商品名、油化シェル社製）等のビスフェノール樹脂；180S65（商品名、油化シェル社製）等のオルソクレゾールノボラック樹脂；157S70（商品名、油化シェル社製）等のビスフェノールAノボラック樹脂；1032H60（商品名、油化シェル社製）等のトリスヒドロキシフェニルメタンノボラック樹脂；E SN375（商品名、新日鐵化学社製）等のナフタレンアラルキルノボラック樹脂；テトラフェニロールエタン1031S（商品名、油化シェル社製）、YGD 414S（商品名、東都化成）、トリスヒドロキシフェニルメタンEPPN502H（商品名、日本化薬）、特殊ビスフェノールVG3101L（商品名、三井化学）、特殊ナフトールNC7000（商品名、日本化薬）、TETRAD-X、TETRAD-C（商品名、三菱瓦斯化学社製）等のグリシジルアミン型樹脂；等が挙げられるが特に限定されるものではない。これらPIエポキシ化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0175】

また、上記のエポキシ基と不飽和二重結合とを有するエポキシ化合物とは、エポキシ基と不飽和二重結合とを分子内に持っている化合物をいう。具体的には、例えば、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルビニルエーテル、一般式群（15）

【0176】

【化22】



【0177】

(ただし、式中R¹⁴は、水素またはメチル基を示す。)

で表される構造を有する化合物から選択される少なくとも1種のエポキシ化合物を挙げることができるが特に限定されるものではない。これらP Iエポキシ化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0178】

また、上記のエポキシ基と不飽和三重結合とを有するエポキシ化合物とは、エポキシ基と不飽和三重結合とを分子内に持っている化合物をいう。具体的には、例えば、プロパギルグリシジルエーテル、グリシジルプロピオレート、エチニルグリシジルエーテル等を挙げることができるが特に限定されることはない。これらP Iエポキシ化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0179】

上記P Iエポキシ化合物と、カルボキシル基を有する(D)可溶性ポリイミド樹脂とを反応させるために、これらを有機溶媒に溶解し加熱する。有機溶媒への溶解は任意の溶解方法を用いることができ、反応温度は40℃以上130℃以下が好ましい。特に不飽和二重結合や不飽和三重結合を有するP Iエポキシ化合物を用いた場合には、不飽和二重結合や不飽和三重結合が熱により分解または架橋しない程度の温度で反応させることが好ましい。具体的には40℃以上100℃

以下で反応させることが好ましく、50℃以上90℃以下で反応させることがより好ましい。また、反応時間は数分程度から8時間程度であることが好ましい。このようにして、エポキシ変性ポリイミド樹脂の溶液を得ることができる。

【0180】

なお、このエポキシ変性ポリイミド樹脂溶液には、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂を混合して用いてもよいし、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ビスマレイミド、ビスマリルナジイミド、フェノール樹脂、シアネート樹脂等の熱硬化性樹脂を混合して用いてもよい。また、種々のカップリング剤を混合してもよい。

【0181】

本発明で用いられるエポキシ変性ポリイミド樹脂に、エポキシ樹脂用として通常用いられる硬化剤を配合すると良好な物性の硬化物を得ることができる場合がある。この傾向は、カルボキシル基を有する（D）可溶性ポリイミド樹脂にエポキシ基を2個以上有するP Iエポキシ化合物を反応させて得られたエポキシ変性ポリイミド樹脂において特に顕著である。この場合に用いられるエポキシ樹脂用の硬化剤としてはアミン系、イミダゾール系、酸無水物系、酸系等が代表例として示されるが、特に限定されるものではない。

【0182】

〔（E）その他の成分〕

本発明に係る感光性樹脂組成物には、上記二重結合ホスファゼン化合物、（D）可溶性ポリイミド樹脂以外に（E）その他の成分が含まれていてもよい。（E）その他の成分は、得られる感光性樹脂組成物の用途に応じて適宜選択されるものであって特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、（E-1）光反応開始剤、（E-2）増感剤、（E-3）光重合助剤、（E-4）炭素間二重結合を有する化合物、（E-5）組成物用エポキシ化合物、（E-6）無機フィラー等を挙げることができる。

【0183】

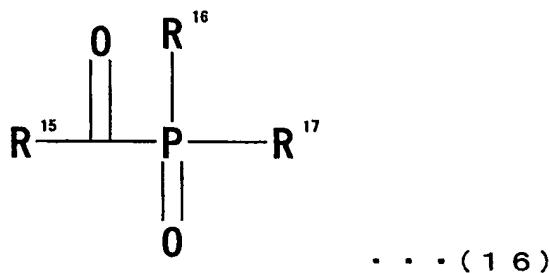
〈（E-1）光反応開始剤〉

本発明に係る感光性樹脂組成物においては、感光性を付与するために、（E-1）

1) 光反応開始剤を含ませることがより好ましい。(E-1) 光反応開始剤として用いられる化合物の一例としては、光により γ 線程度の長波長の光によりラジカルを発生する化合物である次に示す一般式(16)

【0184】

【化23】



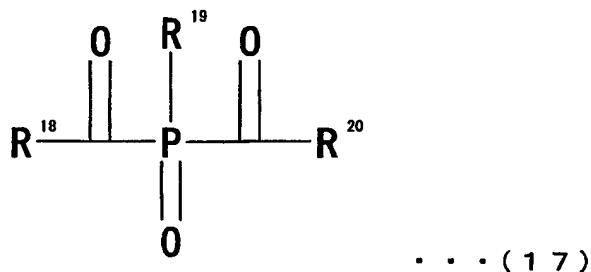
【0185】

(ただし、式中 R^{15} , R^{16} および R^{17} は、 C_6H_5- , $C_6H_4(CH_3)-$, $C_6H_2(CH_3)_3-$, $(CH_3)_3C-$, $C_6H_3Cl_2-$, $C_6H_3(CH_3)_2-$, C_5H_4Cl- , または $C_6H_2Cl_3-$ を示す。)

で表されるアシルfosfinオキシド化合物、または、次に示す一般式(17)

【0186】

【化24】



【0187】

(ただし、式中 R^{18} , R^{19} および R^{20} は、 C_6H_5- , メトキシ基, エトキシ基, $C_6H_4(CH_3)-$, $C_6H_2(CH_3)_3-$, $C_6H_3(CH_3)_2-$, C_6H_4Cl- , または $C_6H_2Cl_3-$ を示す。)

で表されるアシルfosfinオキシド化合物等が挙げられる。これらの化合物から発生したラジカルは、不飽和二重結合を有する反応基(ビニル基・アクリロ

イル基・メタクリロイル基・アリル基等) と反応し架橋を促進する。

【0188】

一般式(16)で表されるアシルフォスフィンオキシド化合物は、2個のラジカルを発生するため(E-1)光反応開始剤として好ましく用いられ、一般式(17)で表されるアシルフォスフィンオキシド化合物は、 α 開裂により、4個のラジカルを発生するためより好ましく用いられる。

【0189】

ラジカル開始剤としては、種々の過酸化物を下記の(E-2)増感剤と組み合わせて用いることもできる。中でも3, 3', 4, 4' -テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンと(E-2)増感剤との組み合わせが特に好ましい。

【0190】

<(E-2)増感剤>

本発明に係る感光性樹脂組成物は、実用に供しうる感光感度を達成するため、(E-2)増感剤を含んでいてもよい。(E-2)増感剤の好ましい例としては、具体的には、ミヒラケトン、ビス-4, 4' -ジエチルアミノベンゾフェノン、ベンゾフェノン、カンファーキノン、ベンジル、4, 4' -ジメチルアミノベンジル、3, 5-ビス(ジエチルアミノベンジリデン)-N-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ビス(ジメチルアミノベンジリデン)-N-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ビス(ジエチルアミノベンジリデン)-N-エチル-4-ピペリドン、3, 3' -カルボニルビス(7-ジエチルアミノ)クマリン、リボフラビンテトラブチレート、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、3, 5-ジメチルチオキサントン、3, 5-ジイソプロピルチオキサントン、1-フェニル-2-(エトキシカルボニル)オキシイミノプロパン-1-オン、ベンゾインエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンズアントロン、5-ニトロアセナフテン、2-ニトロフルオレン、アントロン、1, 2-ベンズアントラキノン、1-フェニル-5-メルカプト-1H-テトラゾール、チオキサンテン-9-

オン、10-チオキサンテノン、3-アセチルインドール、2, 6-ジ(p-ジメチルアミノベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサン、2, 6-ジ(p-ジメチルアミノベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサン、2, 6-ジ(p-ジエチルアミノベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサン、2, 6-ジ(p-ジエチルアミノベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサン、4, 6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-ジエチルアミノ-3-(1-メチルベンゾイミダゾリル)クマリン、3-(2-ベンゾイミダゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、4-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-3, 3-ジメチル-3H-インドール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0191】

(E-2) 増感剤は、本発明のホスファゼン化合物100重量部に対し、0.1~50重量部の範囲内で配合すること好ましく、0.3~20重量部の範囲内で配合することがさらに好ましい。0.1~50重量部の範囲を逸脱すると、増感効果が得られなかったり、現像性に好ましくない影響を及ぼしたりすることがある。なお、(E-2) 増感剤としては、1種類の化合物を用いても良いし、数種を混合して用いてもよい。

【0192】

<(E-3) 光重合助剤>

本発明に係る感光性樹脂組成物は、実用に供しうる感光度を達成するため、(E-3) 光重合助剤を含んでいてもよい。(E-3) 光重合助剤としては、具体的には、例えば、4-ジエチルアミノエチルベンゾエート、4-ジメチルアミノエチルベンゾエート、4-ジエチルアミノプロピルベンゾエート、4-ジメチルアミノプロピルベンゾエート、4-ジメチルアミノイソアミルベンゾエート、N-フェニルグリシン、N-メチル-N-フェニルグリシン、N-(4-シアノフェニル)グリシン、4-ジメチルアミノベンゾニトリル、エチレングリコール

ジチオグリコレート、エチレングリコールジ（3-メルカプトプロピオネート）、トリメチロールプロパンチオグリコレート、トリメチロールプロパントリ（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラ（3-メルカプトプロピオネート）、トリメチロールエタントリチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、トリメチロールエタントリ（3-メルカプトプロピオネート）、ジペンタエリスリトールヘキサ（3-メルカプトプロピオネート）、チオグリコール酸、 α -メルカプトプロピオン酸、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、*t*-ブチルペルオキシメトキシベンゾエート、*t*-ブチルペルオキシニトロベンゾエート、*t*-ブチルペルオキシエチルベンゾエート、フェニルイソプロピルペルオキシベンゾエート、ジ*t*-ブチルジペルオキシソフタレート、トリ*t*-ブチルトリペルオキシトリメリテート、トリ*t*-ブチルトリペルオキシトリメシテート、テトラ*t*-ブチルテトラペルオキシピロメリテート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（ベンゾイルペルオキシ）ヘキサン、3, 3', 4, 4' -テトラ（*t*-ブチルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' -テトラ（*t*-アミルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' -テトラ（*t*-ヘキシルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン、2, 6-ジ（*p*-アジドベンザル）-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ（*p*-アジドベンザル）-4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ（*p*-アジドベンザル）-4-メトキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ（*p*-アジドベンザル）-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、3, 5-ジ（*p*-アジドベンザル）-1-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ジ（*p*-アジドベンザル）-4-ピペリドン、3, 5-ジ（*p*-アジドベンザル）-N-アセチル-4-ピペリドン、3, 5-ジ（*p*-アジドベンザル）-N-メトキシカルボニル-4-ピペリドン、2, 6-ジ（*p*-アジドベンザル）-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ（*m*-アジドベンザル）-4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ（*m*-アジドベンザル）-4-メトキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ（*m*-アジドベンザル）-4-ヒドロキシメチルシクロヘキサノン、3, 5-ジ（*m*-アジドベンザル）-N-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ジ（*m*-アジドベンザル）-4-ピペリドン

ドン、3, 5-ジ(m-アジドベンザル)-N-アセチル-4-ピペリドン、3, 5-ジ(m-アジドベンザル)-N-メトキシカルボニル-4-ピペリドン、2, 6-ジ(p-アジドシンナミリデン)-4-ヒドロキシシクロヘキサン、2, 6-ジ(p-アジドシンナミリデン)-4-カルボキシシクロヘキサン、2, 6-ジ(p-アジドシンナミリデン)-4-シクロヘキサン、3, 5-ジ(p-アジドシンナミリデン)-N-メチル-4-ピペリドン、4, 4'-ジアジドカルコン、3, 3'-ジアジドカルコン、3, 4'-ジアジドカルコン、4, 3'-ジアジドカルコン、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(o-アセチル)オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(o-n-プロピルカルボニル)オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(o-metキシカルボニル)オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(o-ベンゾイル)オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(o-フェニルオキシカルボニル)オキシム、1, 3-ビス(p-メチルフェニル)-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(o-ベンゾイル)オキシム、1, 3-ビス(p-metキシフェニル)-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1-(p-metキシフェニル)-3-(p-ニトロフェニル)-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(o-フェニルオキシカルボニル)オキシム等を用いることができるが、これらに限定されるものではない。また、別の(E-3)光重合助剤として、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン等のトリアルキルアミン類を混合することもできる。

【0193】

(E-3)光重合助剤は、本発明のホスファゼン化合物100重量部に対し、0.1~50重量部の範囲内で配合されることが好ましく、0.3~20重量部の範囲内で配合されることがさらに好ましい。0.1~50重量部の範囲を逸脱すると、目的とする増感効果が得られなかったり、現像性に好ましくない影響を及ぼしたりすることがある。なお、光重合助剤としては、1種類の化合物を用い

てもよいし、数種を混合してもよい。

【0194】

< (E-4) 炭素間二重結合を有する化合物（共重合モノマー）>

また、本発明に係る感光性樹脂組成物は、実用に供しうる感光感度を達成するため、上述の増感剤・光重合助剤に加えて、さらに (E-4) 炭素間二重結合を有する化合物（説明の便宜上、共重合モノマーと称する）を含んでもよい。(E-4) 共重合モノマーは、分子内に炭素間二重結合（不飽和二重結合）を有することから、光重合を容易にする。

【0195】

(E-4) 共重合モノマーとしては、具体的には、例えば、ビスフェノールF EO変性 (n=2~50) ジアクリレート、ビスフェノールA EO変性 (n=2~50) ジアクリレート、ビスフェノールS EO変性 (n=2~50) ジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、テトラメチロールプロパンテトラアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、テトラメチロールプロパンテトラメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、 β -メタクリロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート、 β -メタクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネット、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、 β -アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネット、ラウリルアクリレート、エチレング

リコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシ1, 3ジメタクリロキシプロパン、2, 2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、ポリエチレングリコールジクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2-ビス[4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、2-ヒドロキシ1-アクリロキシ3-メタクリロキシプロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、メトキシジプロピレングリコールメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコールアクリレート、1-アクリロイルオキシプロピル-2-フタレート、イソステアリルアクリレート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルアクリレート、ノニルフェノキシエチレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールジメタクリレート、1, 6-メキサンジオールジメタクリレート、1, 9-ノナンジオールメタクリレート、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールジメタクリレート、1, 4-シクロヘキサンジメタノールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、2, 2-水添ビス[4-(アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(アクリロキシ・ポリプロポキシ)フェニル]プロパン、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、エトキシ化トチメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トチメチロールプロパントリアクリレート、イソシアヌル酸トリ

(エタンアクリレート)、ペンタスリトルテトラアクリレート、エトキシ化ペンタスリトルテトラアクリレート、プロポキシ化ペンタスリトルテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジベンタエリスリトルポリアクリレート、イソシアヌル酸トリアリル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアリルエーテル、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-*s*-トリアジン、トリアリル1, 3, 5-ベンゼンカルボキシレート、トリアリルアミン、トリアリルシトレーント、トリアリルfosfate、アロバービタル、ジアリルアミン、ジアリルジメチルシラン、ジアリルジスルフィド、ジアリルエーテル、ザリルシアルレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、1, 3-ジアリロキシ-2-プロパノール、ジアリルスルフィドジアリルマレート、4, 4'-イソプロピリデンジフェノールジメタクリレート、4, 4'-イソプロピリデンジフェノールジアクリレート等が好ましいが、これらに限定されない。架橋密度を向上するためには、特に2官能以上のモノマーを用いることが望ましい。なお、上記EO変性とは、エチレンオキサイド変性部位を有することを示す。

【0196】

また、本発明に係る感光性樹脂組成物を硬化させた後の硬化樹脂（例えば、感光性ドライフィルムレジスト）に柔軟性を発現させることができるという点から、(E-4)共重合モノマーとして、ビスフェノールF EO変性ジアクリレート、ビスフェノールA EO変性ジアクリレート、ビスフェノールS EO変性ジアクリレート、ビスフェノールF EO変性ジメタアクリレート、ビスフェノールA EO変性ジメタアクリレート、ビスフェノールS EO変性ジメタアクリレートを用いることが好ましい。特に、ジアクリレートまたはメタアクリレートの一分子中に含まれる変性するEOの繰り返し単位は、2~50の範囲のものが好ましく、さらに好ましくは2~40の範囲のものである。EOの繰り返し単位が好ましい範囲にあることにより、感光性樹脂組成物のアルカリ水溶液への溶解性が向上し、現像時間が短縮される。変性EOの繰り返し単位が50以上の場合には、耐熱性が悪くなる傾向にあり好ましくない。

【0197】

この（E-4）共重合モノマーは、本発明のホスファゼン化合物100重量部に対し、1～200重量部の範囲内で配合することが好ましく、3～150重量部の範囲内で配合することがさらに好ましい。1～200重量部の範囲を逸脱すると、目的とする効果が得られなかったり、現像性に好ましくない影響を及ぼしたりすることがある。なお、（E-4）共重合モノマーとしては、1種類の化合物を用いても良いし、数種を混合して用いてもよい。

【0198】

＜（E-5）組成物用エポキシ樹脂＞

また、本発明に係る感光性樹脂組成物は、その接着性を向上させるために、エポキシ樹脂を含有していてもよい（説明の便宜上、感光性樹脂組成物に含有させるエポキシ樹脂を、組成物用エポキシ樹脂と称する）。（E-5）組成物用エポキシ樹脂は、エポキシ基を分子内に有する化合物であれば特に限定されないが、具体的には、例えば、エピコート828（商品名、油化シェル社製）等のビスフェノール樹脂、180S65（商品名、油化シェル社製）等のオルソクレゾールノボラック樹脂、157S70（商品名、油化シェル社製）等のビスフェノールAノボラック樹脂、1032H60（商品名、油化シェル社製）等のトリスヒドロキシフェニルメタンノボラック樹脂、ESN375（商品名、新日鐵化学社製）等のナフタレンアラルキルノボラック樹脂、テトラフェニロールエタン1031S（商品名、油化シェル社製）、YGD414S（商品名、東都化成）、トリスヒドロキシフェニルメタンEPGN502H（商品名、日本化薬）、特殊ビスフェノールVG3101L（商品名、三井化学）、特殊ナフトールNC7000（商品名、日本化薬）、TETRAD-X、TETRAD-C（商品名、三菱瓦斯化学社製）等のグリシジルアミン型樹脂等が挙げられる。

【0199】

また、（E-5）組成物用エポキシ樹脂として、エポキシ基と不飽和二重結合または不飽和三重結合とを分子内に持っているエポキシ樹脂を混合することもできる。上記エポキシ樹脂としては、例えば、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルビニルエーテル、プロパギルグリシジルエーテル、グリシジルプロピオレート、エチニルグリシジル

エーテル等を例示することができる。

【0200】

また、上記組成物用エポキシ樹脂は、熱硬化性樹脂として用いることもできる。このように、組成物用エポキシ樹脂は、感光性樹脂組成物に混合した場合には、感光性樹脂組成物の接着性を向上させるのみならず、熱硬化剤となる。感光性樹脂組成物に、組成物用エポキシ樹脂を熱硬化性樹脂として混合すれば、感光性樹脂組成物からなる良好な物性の硬化樹脂が得られるため好ましい。ここで用いられる熱硬化性樹脂は、エポキシ樹脂からなる硬化剤であれば、アミン系、イミダゾール系、酸無水物系、酸系等のどのような系の熱硬化性樹脂を用いてもよい。また、種々のカップリング剤を混合してもよい。

【0201】

< (E-6) 無機フィラー等>

本発明に係る感光性樹脂組成物には、さらに、無機フィラー、例えば、タルク、マイカ、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、酸化マグネシウムなどを添加したり、着色顔料としてシアニングリーン、シアニンブルーを使用したりすることもできる。また、必要に応じ、チクソトロピー剤や消泡剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、重合禁止剤を使用することができる。

【0202】

また、感光性樹脂組成物には、上記組成物用エポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂を混合してもよい。この場合にも、良好な物性を有する感光性樹脂組成物が得られるため好ましい。ここで用いられる熱硬化性樹脂としては、ビスマレイミド、ビスアリルナジイミド、フェノール樹脂、シアナート樹脂等が挙げられる。

【0203】

[(D) 可溶性ポリイミド樹脂を含まない感光性樹脂組成物]

本発明に係る感光性樹脂組成物は、上述した、ホスファゼン化合物と (D) 可溶性ポリイミド樹脂とを少なくとも含む感光性樹脂組成物以外に、ホスファゼン化合物と、(E-1) 光反応開始剤とを少なくとも含む感光性樹脂組成物であってもよい。この場合、ホスファゼン化合物と (E-1) 光反応開始剤の他に、(D) 可溶性ポリイミド樹脂以外のその他の樹脂を含んでいてもよい。

【0204】

その他の樹脂としては、得られる感光性樹脂組成物の難燃性、加工性等の諸物性が、(D)可溶性ポリイミド樹脂を含んでいる感光性樹脂組成物の諸物性と同等か、または優れたものとなるような樹脂であることが好ましく、例えば、カルボキシル基を有する樹脂（説明の便宜上、カルボキシル基含有樹脂と称する）や水酸基を有する樹脂（説明の便宜上、水酸基含有樹脂と称する）を挙げることができる。カルボキシル基含有樹脂や水酸基含有樹脂の重量平均分子量は、10000～300000の範囲内であることが好ましく、10000～150000の範囲内であることがさらに好ましい。重量平均分子量が10000より小さいと、感光性樹脂組成物を感光性樹脂フィルムとして用いた場合に、感光性フィルムが脆くなりやすい傾向にある。逆に重量平均分子量が300000を超えると、感光性樹脂組成物が現像されにくくなり、解像度の低下を招きやすい傾向にある。

【0205】

カルボキシル基含有樹脂や水酸基含有樹脂としては、以下のものを例示することができるが、これに限定されるものではない。カルボキシル基含有樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル系化合物を主成分とし、これにエチレン性不飽和カルボン酸を共重合したアクリル系共重合体を挙げることができる。また、上記エチレン性不飽和カルボン酸の他に、(メタ)アクリル系化合物と共に重合可能な他のモノマーを用いて共重合したアクリル系共重合体としてもよい。

【0206】

上記(メタ)アクリル系化合物としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等を例示することができる。これら(メタ)アクリル系化合物は1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0207】

上記エチレン性不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸；またはそれらの無水物やハーフエステル等を挙げることができる。これらエチレン性不飽和カルボン酸は1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0208】

他のモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリルアミド、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド系化合物；ビニルトルエン、酢酸ビニル、アルキルビニルエーテル、(メタ)アクリロニトリル等のビニル基を含有する化合物；スチレン、 α -メチルスチレン、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート等を例示することができる。これらモノマーは1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0209】

上記(メタ)アクリル系化合物に、エチレン性不飽和カルボン酸や他のモノマーを共重合させてカルボキシル基を有するアクリル系共重合体を得る場合には、(メタ)アクリル系化合物、エチレン性不飽和カルボン酸、他のモノマーの重合比は特に限定されるものではないが、上記(メタ)アクリル系化合物成分の含有量は、15～85重量%であることが好ましく、30～80重量%であることがより好ましい。また、エチレン性不飽和カルボン酸成分の含有量は、15～85重量%であることが好ましく、20～70重量%であることがより好ましい。他のモノマー成分の含有量は、0～70重量%であることが好ましい。

【0210】

上記水酸基含有樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、レゾルシノール樹脂等を挙げることができる。また、その他の樹脂としては、上記のカルボキシル基含有樹脂や水酸基含有樹脂以外に、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等を用いることもでき、エポキシア

クリレート樹脂等のオリゴマーを用いることもできる。

【0211】

〔感光性樹脂組成物溶液〕

本発明の感光性樹脂組成物は、適當な有機溶媒を含んでいてもよい。適當な有機溶媒に溶解した状態であれば、溶液（ワニス）状態で使用に供することができ、塗布乾燥する際便利である。この場合に用いる溶媒としては、溶解性の観点から非プロトン性極性溶媒が望ましく、具体的には、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N-ベンジル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリニアミド、N-アセチル- ϵ -カプロラクタム、ジメチルイミダゾリジノン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、 γ -ブチロラクトン、ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、塩化メチレンなどが好適な例として挙げられる。これらは単独で用いても良いし、混合系として用いることも可能である。この有機溶媒は、ホスファゼン化合物の合成反応で用いた溶媒をそのまま残留させたものでもよく、単離後のホスファゼン化合物に新たに添加したものでもよい。また、塗布性を改善するために、トルエン、キシレン、ジエチルケトン、メトキシベンゼン、シクロペンタノン等の溶媒を溶解性に悪影響を及ぼさない範囲で混合しても差し支えない。

【0212】

また、2, 2' -ヘキサフルオロプロピリデンジタル酸二無水物、2, 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物や前述の一般式（11）または（12）で表される酸二無水物を酸二無水物成分の主成分として用い、m-位にアミノ基を有する芳香族ジアミンやスルファン基を有するジアミン、前述の一般式（12）で表されるシロキサンジアミンをジアミン成分の一部に用いることにより、得られた（D）可溶性ポリイミド樹脂の溶解性は飛躍的に向上する。したがって、ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン系溶媒といった、沸点が120°C以下の低沸点溶媒に溶解させることができる。特に感光性樹脂組成物を塗布乾燥す

る際、120℃以下の低沸点溶媒を用いれば、アクリルおよび／またはメタアクリルを混合した場合に、その熱重合を防ぐことができるため有利である。

【0213】

上記のように、感光性樹脂組成物を有機溶媒に溶解することにより、感光性樹脂組成物溶液を得ることができる。また、この感光性樹脂組成物溶液に、適宜、エポキシ樹脂、アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂や、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂を混ぜてもよい。

【0214】

本発明に係る感光性樹脂組成物は、有機溶媒に溶解させることの他に、溶液状態として製造することができる。その溶媒の例としては、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ガンマブチロラクトン、ジグリーム(diglyme)、ブトキシエタノール、プロピレンジリコールメチルエチルアセテート(PGMEA)、トルエン、キシレン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール等が挙げられるが、特定の溶媒に限定されない。上記溶媒は感光性樹脂組成物からなる薄膜の均一度、厚さの調節および接着力を向上させるために、2つ以上の溶媒を混合して使用することもできる。感光性樹脂組成物を用いて耐熱性フォトレジスト組成物を製造する場合には、感光性樹脂組成物の濃度が0.1～70重量%の範囲となるよう感光性樹脂組成物の溶液が製造され、コーティングの厚さを調節することにより耐熱性フォトレジストを製造する。

【0215】

〔感光性樹脂組成物の利用〕

本発明に係る感光性樹脂組成物の利用方法は特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、上記感光性樹脂組成物を用いて形成されてなる感光性樹脂フィルムを挙げることができる。上記感光性樹脂フィルムは、例えば、プリント配線板用接着剤シート、感光性カバーレイフィルム、プリント配線板用絶縁性回路保護膜、またはプリント配線板用基板として好適に用いることができる。

【0216】

以下、上記感光性樹脂フィルムについて、具体的な一例を挙げて説明する。

【0217】

上記感光性樹脂組成物の溶液を乾燥させてフィルム状の薄膜とすることにより感光性樹脂フィルムを製造することができる。感光性樹脂組成物からなる薄膜の形成は、電子産業で広く用いられているスピンドルコーティング方法、バーコーティング方法、ドクターブレード方法のいずれを適用しても可能である。

【0218】

感光性樹脂組成物からなる薄膜の形成は、感光性樹脂組成物の溶液を金属やPET等の支持体の上に塗布し、乾燥後、支持体より剥がして単独のフィルムとして取り扱ってもよいし、PET等のフィルムの上に積層されたままの状態で用いることもできる。感光性樹脂組成物の溶液を乾燥させる温度は、40℃～180℃の範囲内であることが好ましく、40℃～150℃の範囲内であることがより好ましい。乾燥温度が極度に低い場合には乾燥時間が長くなり、乾燥温度が極度に高い場合には、熱によりエポキシ基または不飽和二重結合・不飽和三重結合の架橋や熱分解が生じてしまうため望ましくない。

【0219】

上記の感光性樹脂フィルムは、例えばFPCの感光性カバーレイフィルムとして用いることができる。通常、FPCを製造する工程は、長尺のフィルムに接着剤塗布・乾燥・銅箔と連続ラミネートされるため、生産性がよい。しかし、上述のように、貼り合わせる前の感光性カバーレイフィルムに回路の端子部や部品との接合部に一致する穴や窓を開ける加工をし、感光性カバーレイフィルムの穴等を、FPCの端子部や部品との接合部に合わせる位置合わせはほとんど手作業で行う必要があり、しかも小さなワークサイズであるとともにバッチで貼り合わせるため、作業性および位置精度が悪くまたコストもかかるものであった。

【0220】

本発明に係る感光性樹脂フィルムは、150℃以下の温度でラミネートでき、接着剤を介さずに直接プリント基板に積層することが可能である。このラミネート温度は、低いほうが好ましく、好ましくは130℃以下、更に好ましくは110℃以下である。また、本発明の感光性樹脂フィルムは、FPCと感光性樹脂フ

イルムとを貼り合わせた後に、露光・現像することにより、FPC端子部と接合するための穴をあけることができるため、位置精度および作業性の問題を改善することができる。したがって、本発明の感光性樹脂フィルムは、FPCの感光性カバーレイフィルムとして好適に用いることができる。

【0221】

FPCを製造する工程において、部品等を半田で接合する際に、FPCは200℃以上の高温に数秒曝される。よって、硬化後の感光性樹脂フィルムは、耐熱温度が高いほうが好ましい。また、硬化後の感光性樹脂フィルム単独の熱分解温度は、300℃以上であることが好ましく、より好ましくは320℃以上、更に好ましくは340℃以上である。

【0222】

また、FPCの導体層には、主に銅が用いられる。200℃を超える温度に、銅を曝した場合には、徐々に銅の結晶構造が変化し、強度が低下する。よって、硬化温度を200℃以下にすることが必要である。

【0223】

上記の感光性樹脂フィルムとFPCとを張り合わせる工程について説明する。この工程は、予め銅箔等の導電体によって回路が形成されたFPCの導電体面を感光性樹脂フィルムにより保護する工程である。具体的には、FPCと感光性樹脂フィルムとをあわせて、熱ラミネート、熱プレスまたは熱真空ラミネートにより張り合わせる。張り合わせる際の温度は、熱によりエポキシ基または、不飽和二重結合・不飽和三重結合の架橋や熱分解が生じてしまうことのない温度で行うことが望ましい。具体的には180℃以下であることが好ましく、150℃以下であることがより好ましく、130℃以下であることがさらに好ましい。

【0224】

次に、この感光性樹脂フィルムからなる薄膜に、所定のパターンのフォトマスクを介して光を照射した後、現像剤により未露光部を溶解除去して現像することにより、所望のパターンを得る。この現像工程は、通常のポジ型フォトレジスト現像装置を用いて行ってもよい。露光は、波長が200～500nmである可視光または紫外線を照射する露光装置を利用することができ、望ましくは単色波長

を示すフィルタを装着した露光器を使用することが、解像力や作業性の側面でより有利である。また、本発明は特定の装備や露光装置に限定されない。

【0225】

露光時間は実験条件に従って変化が可能である。本発明においては、365 nmのフィルタを装着した紫外線露光装置を使用した場合に、露光時間を5～300秒まで変化させることができ、より強力な露光装置とすることにより露光時間を短くすることができる。露光エネルギーはエネルギー計器により定量し、解像力はプロファイル計器により深さと幅とで確認する。

【0226】

＜現像剤＞

上記現像工程において使用する現像液について説明する。

【0227】

現像液としては、塩基性溶液を用いることができる。例えば、現像液は、塩基性を呈する水溶液や、1種類の塩基性化合物を溶解させた溶液でもよく、2種類以上の塩基性化合物を溶解させた溶液でもよい。塩基性溶液は、通常、塩基性化合物を水に溶解した溶液である。塩基性溶液の塩基性化合物の濃度は、0.1～50重量/重量%であることが好ましく、支持基板等への影響などから、0.1～30重量/重量%とすることがより好ましい。なお、現像液は、(D)可溶性ポリイミド樹脂の溶解性を改善するために、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等の水溶性有機溶媒を一部含有していてもよい。

【0228】

上記塩基性化合物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウムイオンの水酸化物または炭酸塩や、アミン化合物などが挙げられる。具体的には、2-ジメチルアミノエタノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、4-ジメチルアミノ-1-ブタノール、5-ジメチルアミノ-1-ペントノール、6-ジメチルアミノ-1-ヘキサノール、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、3-ジメチルアミノ-2, 2-ジメチル-1-ブ

ロパノール、2-ジエチルアミノエタノール、3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、2-ジイソプロピルアミノエタノール、2-ジ-n-ブチルアミノエタノール、N, N-ジベンジル-2-アミノエタノール、2-(2-ジメチルアミノエトキシ)エタノール、2-(2-ジエチルアミノエトキシ)エタノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、1-ジエチルアミノ-2-プロパノール、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-t-ブチルジエタノールアミン、N-ラウリルジエタノールアミン、3-ジエチルアミノ-1, 2-プロパンジオール、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-n-ブチルエタノールアミン、N-t-ブチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、6-アミノ-1-ヘキサノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-2, 2-ジメチル-1-プロパノール、1-アミノブタノール、2-アミノ-1-ブタノール、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-アミノ-1, 2-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシド、アミノメタノール、2-アミノエタノール、3-アミノプロパノール、2-アミノプロパノール、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミンなどを用いることが好ましいが、水またはアルコール等の水溶性有機溶媒に可溶であり、溶液が塩基性を呈するものであれば、これら以外の化合物を用いてもよい。

【0229】

現像によって形成されたパターンは、次いでリンス液により洗浄され、現像剤が除去される。リンス液には、現像液との混和性の良いメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、水などが好適な例として挙げられる。

【0230】

上述の処理によって縛られたパターンを、20℃以上200℃以下の範囲内の温度で加熱処理することにより、本発明の感光性樹脂フィルムからなる樹脂パターンが高解像度で縛られる。この樹脂パターンは、耐熱性が高く、機械特性に優れる。以上のようにして本発明の感光性樹脂フィルムを用いてFPCの感光性カバーレイフィルムを作成することができる。

【0231】

【実施例】

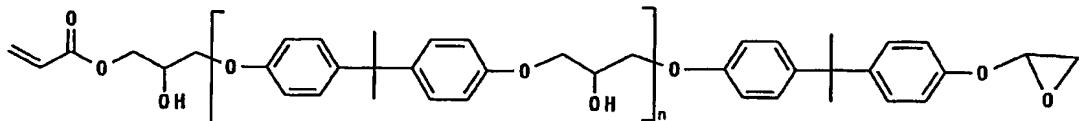
以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。当業者は、本発明の範囲を逸脱することなく、種々の変更、修正、および改変を行い得る。

【0232】

なお、使用原料は以下の市販品を使用した。メタクリル酸グリシジル（和光純薬社製）、NK-オリゴ EA-1010（新中村化学製：構造は次に示す一般式(18)）

【0233】

【化25】



... (18)

【0234】

で表される。なお、平均分子量は448である。）、トリエチルアミン（和光純薬社製）、テトラヒドロフラン（和光純薬社製）、ヘキサン（和光純薬社製）を使用した。

【0235】

また、NMR（核磁気共鳴スペクトル）は、Varian社製Geminiを使用し、25℃で測定した。

【0236】

また、実施例10～26および比較例1～3にて得られた感光性樹脂組成物の各種物性は次のようにして測定・評価した。

【0237】**〔難燃性〕**

プラスチック材料の難燃性試験規格UL94に従い、以下のように難燃性試験を行った。

【0238】

感光性樹脂組成物の溶液をバーコーターで遮光しながら、25μm厚のポリイミドフィルム（鐘淵化学工業（株）製、25AHフィルム）に塗布し、60℃で5分、90℃で5分乾燥して、乾燥後の塗布厚みが25μmになるようにした。次に、400nmの光を600mJ/cm²だけ露光してから、180℃のオーブンで2時間加熱キュアを行う。

【0239】

このように作製したサンプルを、幅1.27cm×長さ12.7cm×厚み50μm（ポリイミドフィルムの厚みを含む）の寸法となるようにカットしたものを20本用意する。

【0240】

20本のうち10本は①23℃/50%相対湿度/48時間で処理し、残りの10本は②70℃で168時間処理後無水塩化カルシウム入りデシケーターで4時間以上冷却する。

【0241】

これらのサンプルの上部をクランプで止めて垂直に固定し、サンプル下部にバーナーの炎を10秒間近づけて着火する。10秒間経過したらバーナーの炎を遠ざけて、サンプルの炎や燃焼が何秒後に消えるか測定する。各条件（①、②）につき、サンプルからバーナーの炎を遠ざけてから平均（10本の平均）で5秒以

内、最高で10秒以内に炎や燃焼が停止し自己消火したものが合格である。1本でも10秒以内に消火しないサンプルがあったり、炎がサンプル上部のクランプのところまで上昇して燃焼したりする場合には不合格とした。

【0242】

〔現像性〕

感光性樹脂組成物の溶液をバーコーターで、 $18\text{ }\mu\text{m}$ 厚の電解銅箔（三井金属製NDP-3 1/2oz）に塗布し、60℃で5分、90℃で5分乾燥して、乾燥後の塗布厚みが $25\text{ }\mu\text{m}$ になるようにした。この積層体の感光性樹脂組成物の上にマスクパターンをのせ、波長400nmの光を 300 mJ/cm^2 だけ露光する。スプレー現像機（サンハヤト（株）製エッチングマシーンES-655D）を用いて、1重量%の水酸化カリウムの水溶液（液温40℃）、スプレー圧0.85MPa、現像液への滞留時間1分間の条件で現像した。用いたフォトマスクパターンは、 $100\times100\text{ }\mu\text{m}$ 角の微細な穴を描いたものである。現像によって形成したパターンは、次いで蒸留水により洗浄して、現像液を除去し、乾燥させる。 $100\times100\text{ }\mu\text{m}$ 角の穴が現像できていれば、合格とした。

【0243】

〔半田耐熱性〕

まず、電解銅箔（三井金属製NDP-3 1/2oz）を10重量%硫酸水溶液で1分間ソフトエッチング（銅箔表面の防錆剤を除去する工程である）し、水洗い後、エタノール、アセトンで表面を洗ってから乾燥させる。感光性樹脂組成物の溶液をバーコーターで、上記電解銅箔に塗布し、60℃で5分、90℃で5分乾燥して、乾燥後の塗布厚みが $25\text{ }\mu\text{m}$ になるようにした。この積層体の感光性樹脂組成物を、波長400nmの光を 300 mJ/cm^2 だけ露光する。次にサンプルを4cm角にカットし、180℃で2時間キュアして硬化させる。このサンプルを①常態（20℃/相対湿度40%の環境で24時間）、②吸湿（40℃/相対湿度85%の環境で48時間）調湿した後に、270℃以上の溶融半田に1分間ディップし、銅箔とカバーレイの界面に膨れが発生したり剥離したりしていないか観察する。溶融半田の温度を徐々に上げていき、10℃毎に30秒間ディップして何℃まで異常が発生しないか調べる。異常の発生しなかった最高温度を30秒

ディップ可能温度とする。

【0244】

〔耐マイグレーション〕

新日鐵化学製フレキシブル銅貼積層板（ポリイミド系の樹脂の両面に銅箔を形成している両面銅貼積層板）SC18-25-00WEの片面のみをエッティングにより銅箔を除去し、片面のフレキシブル銅貼積層板とした。この片面のフレキシブル銅貼積層板に図1に示すライン／スペース＝40／40 μm の櫛型パターンを形成した。この櫛型パターンの上に、保護フィルムを剥離した感光性フィルムを積層し、条件100°C、20000Pa・mでラミネートした。400nmの光を1800mJ/cm²だけ露光する。その後、180°Cで2時間加熱して、カバーフィルムを積層した。

【0245】

85°C 85%RHの環境試験機中で、感光性フィルムを被覆した櫛型パターンに両端子に100Vの直流電圧を印加し、抵抗値の変化やマイグレーションの有無を1000時間まで観察した。1000時間後の絶縁抵抗値と、マイグレーションの有無を実験結果として評価した。絶縁抵抗値については、1000時間後で10⁶Ωを保持できていれば合格とした。

【0246】

〔密着性〕

JIS-D-0202に準じて測定した。

【0247】

〔絶縁抵抗〕

JIS-C-6481に準じて測定した。

【0248】

〔合成例1：原料ホスファゼン化合物の合成〕

還流冷却器、温度計、攪拌機、三塩化リン滴下器及び塩素ガス吹き込み管を備えた5Lのフラスコにクロルベンゼン2.5L、塩化アンモニウム182.5g(3.4モル)及び塩化亜鉛2.5gを仕込んで混合分散液を得た。該分散液を温度130°Cに加熱して還流下で三塩化リン425.5gを9g/分の速度で4

8分間にわたって滴下すると同時に塩素ガス227gを5g/分の速度で46分間にわたって供給した。三塩化リン及び塩素ガスを供給した後、更に150分間還流(131℃)を行って反応を完結した。次いで吸引濾過して未反応の塩化アンモニウムを除去し、濾液を1.0~3.0hPaの減圧下にて30~50℃でクロルベンゼンを留去して反応生成物352gを得た。該反応生成物の三塩化リンを基準とした収率は98.1%であった。

【0249】

得られた反応性生物をクロルベンゼンに再溶解し、再結晶によってヘキサクロロシクロトリホスファゼン及びオクタクロロシクロテトラホスファゼンの混合物(226g, ヘキサクロロシクロトリホスファゼン: 76%, オクタクロロシクロテトラホスファゼン: 24%)を得た。

【0250】

再結晶で残ったクロルベンゼン溶液を濃縮し、環状クロロホスファゼンのホスファゼン化合物。但し m は3~15の混合物) 125gを得た。また、先に得たヘキサクロロシクロトリホスファゼン及びオクタクロロシクロテトラホスファゼンの混合物を、ヘキサンを用い3回再結晶することで、純度99.9%のヘキサクロロシクロトリホスファゼン155gを得た。

【0251】

〔合成例2：(A-1) フェノキシホスファゼン化合物の合成〕

還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下ロートを備えた2Lの4ツ口フラスコに純度99.9%のヘキサクロロシクロトリホスファゼン58g(0.5ユニットモル、 $NPC1_2$ を1ユニットとする)、テトラヒドロフラン(THF)100mLを仕込んで溶液を得た。次に別に調製した4-メトキシフェノールのナトリウム塩のTHF溶液(4-メトキシフェノール149.0g(1.2モル)、ナトリウム25.3g(1.1g-atm)、THF600mL)を攪拌しながら、2時間かけて上記ヘキサクロロシクロトリホスファゼンのTHF溶液に滴下した。ナトリウム塩の約1/3量を加えるまでは激しい発熱があり、冷却しながら滴下反応を行った。残り2/3量の添加時には激しい発熱反応にならないが、反応温度を30℃以下になるように適宜冷却して反応を行った。

【0252】

滴下終了後、引き続き12時間室温下での攪拌反応を行った。次に反応完結のために溶媒還流下で6時間反応を行った。反応終了後、溶媒のTHFを減圧下に留去し、次にトルエン500mLを加えて再溶解し、さらに水500mLを加えて分液ロート中にて有機層の分液を行った。有機層を5%水酸化ナトリウム水溶液500mLで3回洗浄し、さらに、(1+9)塩酸水溶液500mLで1回、5%炭酸水素ナトリウム水500mLで1回、水500mLで2回洗浄した。この時の水層のpHは7~8であった。

【0253】

有機層を分液し、無水硫酸マグネシウムで脱水処理し、トルエンを留去して黄色固体状のヘキサ(4-メトキシフェノキシ)シクロトリホスファゼン138.4g(収率95%)を得た。残存塩素量は0.02%で、融点は104℃(文献値103~104℃)であった。

【0254】

上記の方法で得たヘキサ(4-メトキシフェノキシ)シクロトリホスファゼン130.6g(0.45ユニットモル)とピリジン塩酸塩1040g(9モル)を、2Lの4ツ口フラスコに仕込み、徐々に昇温し、205~210℃で1時間反応を行った。室温冷却後、水300mLを加えて反応生成物及び過剰のピリジン塩酸塩を溶解し、20%水酸化ナトリウム水溶液でpH6~7に反応溶液を調製した。

【0255】

次に酢酸エチル500mLを用いて抽出を4回行った後に、抽出液を合わせて、飽和硫酸ナトリウム水500mLで4回洗浄し、有機層を分液し、無水硫酸マグネシウムにより脱水処理後、減圧下にて酢酸エチルを留去した。次に濃縮物をメタノール200mLに溶解し水1.5L中に投入し、結晶を析出させる工程を3回繰り返して行い、得られた結晶を減圧乾燥し、淡黄色結晶94.8g(収率80%)を得た。

【0256】

生成物の残存塩素量は0.01%以下であり、分析化学便覧(日本分析化学会

編)、有機編、第316頁に記載されている無水酢酸及びピリジンによるアセチル化法により、水酸基(OH, %)を定量したところ、12.9%であった(理論値12.9%、組成式 $N_3P_3(OCH_2CH_2OH)_6$ 、水酸基当量131.8)。また、 1H -および ^{31}P -NMR分析を行い、合成ができていることを確認した。

【0257】

〔合成例3：(A-1) フェノキシホスファゼン化合物の合成〕

合成例1で合成した環状および鎖状のクロロホスファゼン5.8g(0.5ユニットモル)を使用した他は合成例2と同様の方法により4-メトキシフェノキシ誘導体を得た。収量は135.7g(収率93%)で、残存塩素量は0.04%で、黄色高粘稠体であった。

【0258】

上記により得た4-メトキシフェノキシ誘導体131.1g(0.45ユニットモル)を使用した他は合成例2と同様の方法によりメチル基の除去を行った。得られた生成物は淡茶色、高粘稠体で収量98.6g(収率75%)であった。生成物の残存塩素量は0.01%以下であり、 1H -及び ^{31}P -NMR分析を行い、合成ができていることを確認した。水酸基含量は12.7%(水酸基当量133.9)であった。

【0259】

〔合成例4：(A-1) フェノキシホスファゼン化合物の合成〕

還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下ロートを備えた2Lの4ツ口フラスコに純度99.9%のヘキサクロロシクロトリホスファゼン5.8g(0.5ユニットモル、NPC12を1ユニットとする)、THF 100mLを仕込んで溶液を得た。次に、別に調製した4-メトキシフェノールのNa塩のTHF溶液(4-メトキシフェノール6.8.3g(0.55モル)、ナトリウム11.1g(0.44g-atom)、THF 200mL)を攪拌しながら、1時間かけて上記ヘキサクロロシクロトリホスファゼンのTHF溶液に滴下した。反応は激しい発熱があるので、反応温度が30°Cを越えないように適宜冷却して反応を行った。滴下終了後、引き続き6時間60°Cで攪拌反応を行った。この反応にて得られた部分

置換体の残存塩素量は15.78%であり、推定構造は、 $N_3P_3C13.36(OCH_3)_{2.63}$ であった。

【0260】

次に、別に調製したナトリウムフェノラートのTHF溶液（フェノール61.2g（0.65モル）、ナトリウム13.8g（0.6g-atom）、THF 200mL）を、反応温度が30℃以下になるように冷却制御し1時間かけて滴下した。次いで室温下で5時間、還流温度で3時間反応を行い、反応を完結した。反応終了後、溶媒のTHFを減圧下に留去し、次にトルエン500mLを加えて生成物を再溶解し、さらに水300mLを加えて水洗分液した。有機層を5%水酸化ナトリウム水溶液による洗浄及び2%水酸化ナトリウム水溶液による洗浄を各々1回行った後に、（1+9）塩酸水溶液で1回洗浄、5%炭酸水素ナトリウム水で1回洗浄し、さらに水で2回洗浄し、水層を中性とした。次に有機層を分液し、無水硫酸マグネシウムで脱水し、トルエンを留去して淡黄色油状の生成物122.6g（収率95%）を得た。残存塩素量は0.01%以下であった。

【0261】

上記の方法で得た4-メトキシフェノキシ基とフェノキシ基が混合置換したシクロトリホスファゼン116.2g（0.45ユニットモル）とピリジン塩酸塩583.6g（5.05モル）を、2Lの4ツ口フラスコに仕込み、徐々に昇温し、205~210℃で1時間反応を行った。その後の操作は合成例2と同様に行い、黄色固体90.5g（収率81.8%）を得た。残存塩素量は0.01%以下であり、水酸基含有量は6.1%であった（理論値6.1%、組成式 $N_3P_3(OPh)_{3.36}(OC_6H_4OH)_{2.63}$ 、水酸基当量279）。

【0262】

〔合成例5：（A-1）フェノキシホスファゼン化合物の合成〕

還流冷却器、温度計、攪拌機、滴下ロートを備えた2Lの4ツ口フラスコに純度99.9%のヘキサクロロシクロトリホスファゼン58g（0.5ユニットモル、 $NPCl_2$ を1ユニットとする）、THF 100mLを仕込んで溶液を得た。次に別に調製した4-メトキシフェノールのNa塩のTHF溶液（4-メトキシフェノール37.2g（0.3モル）、ナトリウム6.0g（0.26g-atom）

atom)、THF 200 mL) を搅拌しながら、1時間かけて上記ヘキサクロロシクロトリホスファゼンのTHF溶液に滴下した。反応は激しい発熱があるので、反応温度が30℃を越えないように適宜冷却して反応を行った。滴下終了後、引き続き6時間60℃で搅拌反応を行った。該反応にて得られた部分置換体の残存塩素量は35.58%であり、推定構造は、 $N_3P_3C14.45(O\text{C}_6\text{H}_4\text{O}\text{C}\text{H}_3)1.55$ であった。

【0263】

次に、別に調製したナトリウムフェノラートのTHF溶液(フェノール79.1g(0.85モル)、ナトリウム18.4g(0.8g-atom)、THF 200 mL)を、反応温度が30℃以下になるように冷却制御し1時間かけて滴下した。次いで室温下で5時間、還流温度で3時間反応を行い、反応を完結した。反応終了後、溶媒のTHFを減圧下に留去し、次にトルエン500 mLを加えて生成物を再溶解し、更に水300 mLを加えて水洗分液した。有機層を5%水酸化ナトリウム水溶液による洗浄及び2%水酸化ナトリウム水溶液による洗浄を各々1回行った後に、(1+9)塩酸水溶液で1回洗浄、5%炭酸水素ナトリウム水で1回洗浄し、さらに水で2回洗浄し、水層を中性とした。次に有機層を分液し、無水硫酸マグネシウムで脱水し、トルエンを留去して淡黄色油状の生成物110.0g(収率90%)を得た。残存塩素量は0.01%以下であった。

【0264】

上記の方法で得た4-メトキシフェノキシ基とフェノキシ基が混合置換したシクロトリホスファゼン98.7g(0.40ユニットモル)とピリジン塩酸塩583.6g(5.05モル)を、2Lの4ツ口フラスコに仕込み、徐々に昇温し、205~210℃で1時間反応を行った。その後の操作は合成例2と同様に行い、黄色固体75.0g(収率78.3%)を得た。残存塩素量は0.01%以下であり、水酸基含有量は4.0%であった(理論値4.0%、組成式 $N_3P_3(O\text{P}h)4.45(O\text{C}_6\text{H}_4\text{O}\text{H})1.55$ 、水酸基当量430)。

【0265】

〔合成例6：(A-2) 架橋フェノキシホスファゼン化合物の合成〕

還流冷却器、温度計、搅拌機、滴下ロートを備えた2Lの4ツ口フラスコに純

度99.9%のヘキサクロロシクロトリホスファゼン58g (0.5ユニットモル、 NPCl_2 を1ユニットとする)、THF 100mLを仕込んで溶液を得た。次に別に調製したフェノール類のNa塩のTHF溶液 (4-メトキシフェノール37.2g (0.3モル)、レゾルシノール11.0g (0.10モル)、ナトリウム12.6g (0.55g-atom)、THF 400mL) を攪拌しながら、1時間かけて上記ヘキサクロロシクロトリホスファゼンのTHF溶液に滴下した。反応は発熱であるので、反応温度が30℃を越えないように適宜冷却して反応を行った。滴下終了後、引き続き6時間60℃で攪拌反応を行った。該反応にて得られた部分置換体の残存塩素量は21.17%であり、推定構造は、($\text{N}_3\text{P}_3\text{C} 13.15 (\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3) 1.78 (\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}) 0.50 (\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}) 0.07$) である。

【0266】

次に、別に調製したナトリウムフェノラートのTHF溶液 (フェノール79.1g (0.85モル)、ナトリウム18.4g (0.8モル)、THF 200mL) を、反応温度が30℃以下になるように冷却制御し1時間かけて滴下した。次いで室温下で5時間、還流温度で3時間反応を行い、反応を完結した。反応終了後、溶媒のTHFを減圧下に留去し、次にトルエン500mLを加えて生成物を再溶解し、更に水300mLを加えて水洗分液した。有機層を5%水酸化ナトリウム水溶液による洗浄及び2%水酸化ナトリウム水溶液による洗浄を各々1回行った後に、(1+9) 塩酸水溶液で1回洗浄、5%炭酸水素ナトリウム水で1回洗浄し、さらに水で2回洗浄し、水層を中性とした。次に有機層を分液し、無水硫酸マグネシウムで脱水した。

【0267】

上記の方法で得た4-メトキシフェノキシ基とフェノキシ基が混合置換したシクロトリホスファゼンとピリジン塩酸塩583.6g (5.05モル) を、2Lの4ツロフラスコに仕込み、徐々に昇温し、205~210℃で1時間反応を行った。その後の操作は合成例2と同様に行い、黄色固体104.9g (収率92%) を得た。残存塩素量は0.01%以下であり、水酸基含有量は4.6%であった (理論値4.5%、組成 $(\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_5) 3.15 (\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}) 1.85$)

$\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})$ 0.50)、水酸基当量 370、なお、上記組成におけるフェニル基およびヒドロキシフェニル基の含有割合は、架橋前のフェノキシホスファゼン化合物の構造を、例えば $[(\text{OC}_6\text{H}_5)_{4.15} + (\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_{1.85}]$ とした場合には、 $[(\text{OC}_6\text{H}_5)_{3.15} + (\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_{1.85}] \times 100 / [(\text{OC}_6\text{H}_5)_{4.15} + (\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH})_{1.85}] = (5 \times 100) / 6 = 83.3\%$ となる)。

【0268】

この架橋フェノキシホスファゼン化合物について、TG/DTA分析(熱重量分析)により分析したところ、分解開始温度は、322°C、5%重量減少温度は332°Cであった。

【0269】

〔実施例1：二重結合ホスファゼン化合物の合成例〕

還流管を取り付けた三つ口フラスコに合成例4で合成した水酸基当量279の水酸基を有するフェノキシホスファゼン化合物23.4g(水酸基を84.0mmol含む)、テトラヒドロフラン40.0gを入れ、完全に溶解させた。さらにメタクリル酸グリシジル13.1g(92.4mmol)、トリエチルアミン0.4g(4.2mmol)を窒素雰囲気下で搅拌を続けながら添加し、70°Cに加熱して搅拌を8時間行った。反応溶液を濃縮後、ヘキサンに投入し、デカンテーションして生成物を分離した(この操作により、未反応のメタクリル酸グリシジルは除去された)。一晩、真空乾燥して、不飽和二重結合(メタクリロイル基)を有するホスファゼン化合物27.9g(淡茶色高粘稠体)を得た。

【0270】

生成物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定した結果、メタクリロイル基由来のアルケンの2つのシグナル(5.7と6.0ppm)とホスファゼン化合物由来の芳香族のシグナル(6.6-7.2ppm)の積分値の比較から、反応率(フェノキシホスファゼン化合物の水酸基へのメタクリロイル基の導入)は約50%であることが確認された。

【0271】

〔実施例2：二重結合ホスファゼン化合物の合成例〕

還流管を取り付けた三つ口フラスコに合成例4で合成した水酸基当量279の

水酸基を有するフェノキシホスファゼン化合物 23.4 g (水酸基を 84.0 mmol 含む)、テトラヒドロフラン 40.0 g を入れ、完全に溶解させた。さらにメタクリル酸グリシジル 35.8 g (252.0 mmol)、トリエチルアミン 0.4 g (4.2 mmol) を窒素雰囲気下で攪拌を続けながら添加し、70℃に加熱して攪拌を 8 時間行った。反応溶液を濃縮後、ヘキサンに投入し、デカンテーションして生成物を分離した。一晩、真空乾燥して、不飽和二重結合 (メタクリロイル基) を有するホスファゼン化合物 33.9 g (淡茶色高粘稠体) を得た。

【0272】

実施例 1 と同様に反応率を測定した結果、反応率は約 100% であることが確認された。

【0273】

〔実施例 3：二重結合ホスファゼン化合物の合成例〕

還流管を取り付けた三つ口フラスコに合成例 5 で合成した水酸基当量 430 の水酸基を有するフェノキシホスファゼン化合物 36.12 g (水酸基を 84.0 mmol 含む)、テトラヒドロフラン 75.0 g を入れ、完全に溶解させた。さらにメタクリル酸グリシジル 35.8 g (252.0 mmol)、トリエチルアミン 0.4 g (4.2 mmol) を窒素雰囲気下で攪拌を続けながら添加し、70℃に加熱して攪拌を 8 時間行った。反応溶液を濃縮後、ヘキサンに投入し、デカンテーションして生成物を分離した。一晩、真空乾燥して、不飽和二重結合 (メタクリロイル基) を有するホスファゼン化合物 44.1 g (淡茶色高粘稠体) を得た。

【0274】

実施例 1 と同様に反応率を測定した結果、反応率は約 80% であることが確認された。

【0275】

〔実施例 4：二重結合ホスファゼン化合物の合成例〕

還流管を取り付けた三つ口フラスコに合成例 4 で合成した水酸基当量 279 の水酸基を有するフェノキシホスファゼン化合物 23.4 g (水酸基を 84.0 mmol 含む)、テトラヒドロフラン 40.0 g を入れ、完全に溶解させた。さらに

EA-1010 18.8 g (42.0 mmol)、トリエチルアミン 0.4 g (4.2 mmol) を窒素雰囲気下で攪拌を続けながら添加し、70℃に加熱して攪拌を8時間行った。反応溶液を濃縮後、ヘキサンに投入し、デカンテーションして生成物を分離した。一晩、真空乾燥して、不飽和二重結合（アクリロイル基）を有するホスファゼン化合物 40.1 g（淡茶色高粘稠体）を得た。

【0276】

生成物の¹H-NMRスペクトルを測定した結果、アクリロイル基由来のシグナル (6.0, 6.3, 6.6 ppm) とホスファゼン化合物のフェノキシ由来のシグナル (7.3 ppm) の積分値の比較から、反応率（フェノキシホスファゼン化合物の水酸基へのアクリロイル基の導入）は約50%であることが確認された。

【0277】

〔実施例5：二重結合ホスファゼン化合物の合成例〕

還流管を取り付けた三つ口フラスコに合成例4で合成した水酸基当量279の水酸基を有するフェノキシホスファゼン化合物 23.4 g（水酸基を 84.0 mmol 含む）、テトラヒドロフラン 40.0 g を入れ、完全に溶解させた。さらに EA-1010 37.6 g (84.0 mmol)、トリエチルアミン 0.4 g (4.2 mmol) を窒素雰囲気下で攪拌を続けながら添加し、70℃に加熱して攪拌を8時間行った。反応溶液を濃縮後、ヘキサンに投入し、デカンテーションして生成物を分離した。一晩、真空乾燥して、不飽和二重結合（アクリロイル基）を有するホスファゼン化合物 58.2 g（淡茶色高粘稠体）を得た。

【0278】

実施例4と同様に反応率を測定した結果、反応率は約100%であることが確認された。

【0279】

〔実施例6：二重結合ホスファゼン化合物の合成例〕

還流管を取り付けた三つ口フラスコに合成例5で合成した水酸基当量430の水酸基を有するフェノキシホスファゼン化合物 36.12 g（水酸基を 84.0 mmol 含む）、テトラヒドロフラン 75.0 g を入れ、完全に溶解させた。さ

らにEA-1010 37.6 g (84.0 mmol)、トリエチルアミン0.4 g (4.2 mmol)を窒素雰囲気下で搅拌を続けながら添加し、70℃に加熱して搅拌を8時間行った。反応溶液を濃縮後、ヘキサンに投入し、デカンテーションして生成物を分離した。一晩、真空乾燥して、不飽和二重結合（アクリロイル基）を有するホスファゼン化合物67.7 g（淡茶色高粘稠体）を得た。

【0280】

実施例4と同様に反応率を測定した結果、反応率は約100%であることが確認された。

【0281】

〔実施例7：二重結合ホスファゼン化合物の合成例〕

還流管を取り付けた三つ口フラスコに合成例2で合成した水酸基当量131.8の水酸基を有するフェノキシホスファゼン化合物19.77 g（水酸基を150 mmol含む）、メタクリル酸グリシル14.2 g (100 mmol)、トリエチルアミン0.4 g (4.2 mmol)を窒素雰囲気下で搅拌を続けながら添加し、70℃に加熱して搅拌を8時間行った。反応溶液を、ヘキサンに投入し、デカンテーションして生成物を分離した。一晩、真空乾燥して、不飽和二重結合（メタクリロイル基）を有するホスファゼン化合物27.0 g（淡茶色高粘稠体）を得た。

【0282】

実施例1と同様に反応率を測定した結果、反応率は約60%であることが確認された。

【0283】

〔実施例8：二重結合ホスファゼン化合物の合成例〕

還流管を取り付けた三つ口フラスコに合成例3で合成した水酸基当量133.9の水酸基を有するフェノキシホスファゼン化合物20.1 g（水酸基を150 mmol含む）、メタクリル酸グリシル14.2 g (100 mmol)、トリエチルアミン0.4 g (4.2 mmol)を窒素雰囲気下で搅拌を続けながら添加し、70℃に加熱して搅拌を8時間行った。反応溶液をヘキサンに投入し、デカンテーションして生成物を分離した。一晩、真空乾燥して、不飽和二重結合（メタクリ

ロイル基) を有するホスファゼン化合物 27 g (淡茶色高粘稠体) を得た。

【0284】

実施例1と同様に反応率を測定した結果、反応率は約55%であることが確認された。

【0285】

〔実施例9：二重結合ホスファゼン化合物の合成例〕

還流管を取り付けた三つ口フラスコに合成例6で合成した水酸基当量370の水酸基を有する架橋フェノキシホスファゼン化合物37 g (水酸基を100 mmol含む)、メタクリル酸グリシジル9.94 g (70 mmol)、トリエチルアミン0.4 g (4.2 mmol)を窒素雰囲気下で攪拌を続けながら添加し、70℃に加熱して攪拌を8時間行った。反応溶液を濃縮後、ヘキサンに投入し、デカンテーションして生成物を分離した。一晩、真空乾燥して、不飽和二重結合(メタクリロイル基)を有するホスファゼン化合物41.0 g (淡茶色高粘稠体)を得た。

【0286】

実施例1と同様に反応率を測定した結果、反応率は約60%であることが確認された。

【0287】

〔実施例10〕

以下に示す(a)～(d)成分を混合し、さらに三本ロールミルで均一に混合して感光性樹脂組成物を調製した。

(a) 実施例1で合成した二重結合ホスファゼン化合物 100重量部

(b) 光反応開始剤

ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製；商品名イルガキュア819) 2重量部

(c) その他

エポキシアクリレート樹脂(ノボラック系；商品名K-48C、酸価63、固形分60重量%) 10重量部

ビスフェノールA EO変性(エチレンオキサイド変性部位の繰り返し単位；

m+n=4) ジアクリレート(東亞合成(株)製;商品名アロニックスM-211B)

ビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリル酸付加物（共栄社化学（株）
製；商品名エポキシエステル3000A）……………10重量部

4, 4' ジアミノジフェニルメタン····· 1 重量部

水酸化アルミニウム……………1.0重量部

得られた感光性樹脂組成物の各物性を評価した。その結果、軟性樹脂の

半田耐熱性試験は、各部位を評価した。その結果、難燃性試験は、合格であり、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では300°C、吸湿条件では290°Cまで合格であった。さらに、現像性試験では $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ 角の穴が現像できており、合格であった。耐マイグレーション性は、1000時間経過後も $5 \times 10^8\Omega$ を示し、銅箔に変色等の異常は観察されず、合格であった。また、密着性は合格であった。絶縁抵抗は、 $2 \times 10^{13}\Omega$ を示した。

[0288]

〔实施例 11〕

実施例 10 の二重結合ホスファゼン化合物を、実施例 2 で合成した二重結合ホスファゼン化合物に代えた他は実施例 10 と同様にして感光性樹脂組成物を調製した。

[0 2 8 9]

得られた感光性樹脂組成物の各物性を評価した。その結果、難燃性試験は、合格であり、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では 305°C、吸湿条件では 295°C まで合格であった。さらに、現像性試験では $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ 角の穴が現像できており、合格であった。耐マイグレーション性は、1000 時間経過後も $7 \times 10^8\Omega$ を示し、銅箔に変色等の異常は観察されず、合格であった。また、密着性は合格であった。絶縁抵抗は、 $3 \times 10^{13}\Omega$ を示した。

[0290]

[実施例 1 2]

実施例 10 の二重結合ホスファゼン化合物を、実施例 3 で合成した二重結合ホスファゼン化合物に代えた他は実施例 10 と同様にして感光性樹脂組成物を調製

した。

【0291】

得られた感光性樹脂組成物の各物性を評価した。その結果、難燃性試験は、合格であり、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では290℃、吸湿条件では285℃まで合格であった。さらに、現像性試験では $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 角の穴が現像できており、合格であった。耐マイグレーション性は、1000時間経過後も $4 \times 10^8\Omega$ を示し、銅箔に変色等の異常は観察されず、合格であった。また、密着性は合格であった。絶縁抵抗は、 $5 \times 10^{13}\Omega$ を示した。

【0292】

〔実施例13〕

実施例10の二重結合ホスファゼン化合物を、実施例4で合成した二重結合ホスファゼン化合物に代えた他は実施例10と同様にして感光性樹脂組成物を調製した。

【0293】

得られた感光性樹脂組成物の各物性を評価した。その結果、難燃性試験は、合格であり、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では305℃、吸湿条件では300℃まで合格であった。さらに、現像性試験では $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 角の穴が現像できており、合格であった。耐マイグレーション性は、1000時間経過後も $8 \times 10^8\Omega$ を示し、銅箔に変色等の異常は観察されず、合格であった。また、密着性は合格であった。絶縁抵抗は、 $2 \times 10^{13}\Omega$ を示した。

【0294】

〔実施例14〕

実施例10の二重結合ホスファゼン化合物を、実施例5で合成した二重結合ホスファゼン化合物に代えた他は実施例10と同様にして感光性樹脂組成物を調製した。

【0295】

得られた感光性樹脂組成物の各物性を評価した。その結果、難燃性試験は、合格であり、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では310℃、吸湿条件では300℃まで合格であった。さらに、現像性試験では $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$

角の穴が現像できており、合格であった。耐マイグレーション性は、1000時間経過後も $7 \times 10^8 \Omega$ を示し、銅箔に変色等の異常は観察されず、合格であった。また、密着性は合格であった。絶縁抵抗は、 $4 \times 10^{13} \Omega$ を示した。

【0296】

【実施例15】

実施例10の二重結合ホスファゼン化合物を、実施例6で合成した二重結合ホスファゼン化合物に代えた他は実施例10と同様にして感光性樹脂組成物を調製した。

【0297】

得られた感光性樹脂組成物の各物性を評価した。その結果、難燃性試験は、合格であり、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では315°C、吸湿条件では300°Cまで合格であった。さらに、現像性試験では $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 角の穴が現像できており、合格であった。耐マイグレーション性は、1000時間経過後も $7 \times 10^8 \Omega$ を示し、銅箔に変色等の異常は観察されず、合格であった。また、密着性は合格であった。絶縁抵抗は、 $6 \times 10^{13} \Omega$ を示した。

【0298】

【実施例16】

実施例10の二重結合ホスファゼン化合物を、実施例7で合成した二重結合ホスファゼン化合物に代えた他は実施例10と同様にして感光性樹脂組成物を調製した。

【0299】

得られた感光性樹脂組成物の各物性を評価した。その結果、難燃性試験は、合格であり、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では305°C、吸湿条件では295°Cまで合格であった。さらに、現像性試験では $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 角の穴が現像できており、合格であった。耐マイグレーション性は、1000時間経過後も $4 \times 10^8 \Omega$ を示し、銅箔に変色等の異常は観察されず、合格であった。また、密着性は合格であった。絶縁抵抗は、 $5 \times 10^{13} \Omega$ を示した。

【0300】

【実施例17】

実施例 10 の二重結合ホスファゼン化合物を、実施例 8 で合成した二重結合ホスファゼン化合物に代えた他は実施例 10 と同様にして感光性樹脂組成物を調製した。

【0301】

得られた感光性樹脂組成物の各物性を評価した。その結果、難燃性試験は、合格であり、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では 325°C、吸湿条件では 310°C まで合格であった。さらに、現像性試験では $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 角の穴が現像できており、合格であった。耐マイグレーション性は、1000 時間経過後も $1 \times 10^9 \Omega$ を示し、銅箔に変色等の異常は観察されず、合格であった。また、密着性は合格であった。絶縁抵抗は、 $6 \times 10^{13} \Omega$ を示した。

【0302】

〔実施例 18〕

実施例 10 の二重結合ホスファゼン化合物を、実施例 9 で合成した二重結合ホスファゼン化合物に代えた他は実施例 10 と同様にして感光性樹脂組成物を調製した。

【0303】

得られた感光性樹脂組成物の各物性を評価した。その結果、難燃性試験は、合格であり、半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件では 305°C、吸湿条件では 290°C まで合格であった。さらに、現像性試験では $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 角の穴が現像できており、合格であった。耐マイグレーション性は、1000 時間経過後も $6 \times 10^8 \Omega$ を示し、銅箔に変色等の異常は観察されず、合格であった。また、密着性は合格であった。絶縁抵抗は、 $5 \times 10^{13} \Omega$ を示した。

【0304】

〔比較例 1〕

実施例 10 の二重結合ホスファゼン化合物を用いなかった他は、実施例 10 と同様にして感光性樹脂組成物を調製した。得られた感光性樹脂組成物の各物性の評価結果は、難燃性試験は、燃焼し不合格であった。半田耐熱性試験を行ったところ、常態条件および吸湿条件共に 270°C で不合格であった。さらに、現像性試験では $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 角の穴が現像できており、合格であった。耐マ

イグレーション性は、100時間経過時にショートした。また、密着性は合格であった。絶縁抵抗は、 $2 \times 10^{11} \Omega$ を示した。

【0305】

〔合成例7：(D) 可溶性ポリイミド樹脂の合成例〕

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物(ESDA)17.3g(0.030mol)、DMF30gを入れて、攪拌機で攪拌して溶解させる。次に、和歌山精化製の[ビス(4-アミノ-3-カルボキシ)フェニル]メタン(MBAA)5.15g(0.018mol)をジメチルホルムアミド(DMF)9gに溶解して加え、1時間激しく攪拌する。さらに、シリコンジアミンKF-8010(商品名、信越シリコーン製)7.47g(0.009mol)を加え、1時間程度攪拌する。最後に、和歌山精化製のジアミン(商品名BAPS-M、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン)1.29g(0.003mol)を加えて、1時間激しく攪拌する。このようにして得たポリアミド溶液をテフロン(登録商標)コートしたバットにとり、真空オープンで、200℃、5000Paの圧力で2時間減圧乾燥し、26.40gの可溶性ポリイミド樹脂を得た。

【0306】

こうして合成した可溶性ポリイミド樹脂15gをジオキソラン50gに溶解させ、Sc(固体分濃度)=30%のワニスを作製した。

【0307】

〔合成例8：(D) 可溶性ポリイミド樹脂の合成例〕

合成例7で合成した可溶性ポリイミド樹脂20.8g(0.020mol)をジオキソラン55gに溶解し、和光純薬製Q1301を0.030g添加し、60℃のオイルバスであたためながら溶解させた。この溶液にメタクリル酸グリジル3.75g(0.0264mol)をジオキソラン5gに溶解して加え、さらに触媒としてトリエチルアミン0.01gを添加し60℃で6時間加熱攪拌を行った。次いで、新中村化学製；商品名NK-オリゴ EA-1010 22.4g(0.05mol)を添加し、60℃で6時間加熱攪拌を行った。メタノ-

ル1リットルを入れたビーチプレダーを11700 rpmで回転させ、その中へ本溶液を投入粉碎した。析出した樹脂分を濾別し、メタノールを溶媒とした、ソックスレー抽出器で抽出後、乾燥して可溶性ポリイミド樹脂21gを得た。これをジオキソランに溶解し、Sc(固体分濃度) = 30%に調整された可溶性ポリイミド樹脂を合成した。

【0308】

〔合成例9：(D) 可溶性ポリイミド樹脂の合成例〕

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに4,4'-(4,4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビスフタル酸無水物15.6g(0.030mol)、DMF30gを入れて、攪拌機で攪拌して溶解させる。次に、和歌山精化製のジアミンMBAA 6.58g(0.023mol)をDMF9gに溶解して加え、1時間激しく攪拌する。さらに、シリコンジアミンKF-8010(商品名、信越シリコーン製)5.81g(0.007mol)を加え、1時間程度攪拌する。このようにして得たポリアミド溶液をテフロン(登録商標)コートしたバットにとり、真空オープンで、200℃、5000Paの圧力で2時間減圧乾燥し、26.0g可溶性ポリイミド樹脂を得た。

【0309】

このようにして合成した可溶性ポリイミド樹脂17.94g(0.020mol)をジオキソラン68.5gに溶解し、和光純薬製Q1301を0.030g添加し、60℃のオイルバスであたためながら溶解させた。この溶液に前述の化合物(化24)11.4g(0.030mol)をジオキソラン5gに溶解して加え、さらに触媒としてトリエチルアミン0.01gを添加し60℃で6時間加熱攪拌を行った。このようにしてSc(固体分濃度) = 30%に調整された可溶性ポリイミド樹脂を合成した。

【0310】

〔合成例10：(D) 可溶性ポリイミド樹脂の合成例〕

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに2,3,3',4'-(ビフェニルテトラカルボン酸二無水物17.64g(0.060mol)、DMF50gを入れて、攪拌機で攪拌して溶解させる。次に、和歌山精化製のジアミン

MBAA 12. 87 g (0. 045 mol) を加え、1時間激しく攪拌する。さらに、シリコンジアミンKF-8010 (商品名、信越シリコーン製) 12. 45 g (0. 015 mol) を加え、1時間程度攪拌する。このようにして得たポリアミド溶液をテフロン (登録商標) コートしたバットにとり、真空オープンで、200°C、5000 Pa の圧力で2時間減圧乾燥し、39. 0 g の可溶性ポリイミド樹脂を得た。

【0311】

このようにして合成した可溶性ポリイミド樹脂27. 2 g (0. 040 mol) をジオキソラン83. 3 g に溶解し、和光純薬製Q1301を0. 030 g 添加し、60°Cのオイルバスであたためながら溶解させた。この溶液にメタクリル酸グリシジル8. 95 g (0. 063 mol) をジオキソラン5 g に溶解して加え、さらに触媒としてトリエチルアミン0. 01 g を添加し60°Cで6時間加熱攪拌を行った。このようにしてSc (固体分濃度) = 30%に変性された可溶性ポリイミド樹脂を合成した。

【0312】

〔実施例19〕

以下に示す(a)～(d)成分を混合して感光性樹脂組成物を製造し、この感光性樹脂組成物をPETフィルムに塗布乾燥することにより、PETフィルム上に厚さが約25 μmの半硬化状態 (Bステージ状態) の感光性ドライフィルムレジストを作製した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

- (a) 実施例1で合成した二重結合ホスファゼン化合物
- 35重量部 (固体分重量換算)
- (b) 合成例7で合成した可溶性ポリイミド樹脂 50重量部
- (c) 炭素間二重結合を有する化合物 (共重合モノマー)
 - ビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリル酸付加物 (共栄社化学(株) 製; 商品名エポキシエステル3000A) 5重量部
 - ビスフェノールA EO変性 (m+n=2) ジアクリレート (東亜合成(株) 製; 商品名アロニックスM-211B) 10重量部

(d) 光反応開始剤

3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン:.

現像性試験を行ったところ、 $100\mu\text{m}\phi$ の微細な穴および $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ のラインが現像でき、合格であった。密着性はまったく剥離せず合格であった。また、難燃性試験は合格であった。

【0313】

半田耐熱性：常態・吸湿とも270℃で1分ディップした後に、膨れ・剥離等の異常はなかった。また、常態・吸湿とも340℃で30秒ディップしても異常はなかった。

[0 3 1 4]

耐マイグレーション試験：1000時間経過後も $10^8\Omega$ 以上の抵抗値を示し、デンドライト等の異常は観察されなかった。

[0315]

絶縁抵抗は、常態 $2 \times 10^{14} \Omega$ 、吸湿 $7 \times 10^{13} \Omega$ であった。

[0316]

[実施例 20]

以下に示す (a) ~ (d) 成分を混合して感光性樹脂組成物を製造し、この感光性樹脂組成物をP E T フィルムに塗布乾燥することにより、P E T フィルム上に厚さが約 $25\mu\text{m}$ のBステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。このP E T フィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

(a) 実施例2で合成した二重結合ホスファゼン化合物：……………

• • • • • • • • • • • • • • • • • 35 重量部 (固形分重量換算)

(b) 合成例 8 で合成した可溶性ポリイミド樹脂: E 0 重量部

(c) 炭素間二重結合を有する化合物（共重合モノマー）

ビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリル酸付加物（共栄社化学（株）製；商品名エポキシエステル3000A）·····5重量部

ビスフェノールA EO変性 (m+n=2) ジアクリレート (東亜合成(株) 製;商品名アロニックスM-211B) 10重量部

(d) 光反応開始剤

3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン：

4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン····· 1 重量部

現像性試験を行ったところ、 $100\mu\text{m}\phi$ の微細な穴および $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ のラインが現像でき、合格であった。密着性はまったく剥離せず合格であった。また、難燃性試験は合格であった。

〔0317〕

半田耐熱性：常態・吸湿とも270℃で1分ディップした後に、膨れ・剥離等の異常はなかった。また、常態・吸湿とも350℃で30秒ディップしても異常はなかった。

[0318]

耐マイグレーション試験：1000時間経過後も $10^8\Omega$ 以上の抵抗値を示し、デンドライト等の異常は観察されなかった。

[0319]

絶縁抵抗は、常態 $5 \times 10^{14} \Omega$ 、吸湿 $8 \times 10^{13} \Omega$ であった。

〔0320〕

〔実施例 2 1 〕

以下に示す(a)～(d)成分を混合して感光性樹脂組成物を製造し、この感光性樹脂組成物をPETフィルムに塗布乾燥することにより、PETフィルム上に厚さが約25μmのBステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

(a) 実施例3で合成した二重結合ホスファゼン化合物···

(b) 合成例 9 で合成した可溶性ポリイミド樹脂 5.0 重量部

(c) 炭素間二重結合を有する化合物 (共重合モノマー)

ビスフェノールA EO変性 (m+n=30) ジアクリレート (新中村化
学工業 (株) 製; 商品名NKエステルA-BPE-30) 5重量部

ビスフェノールA EO変性 (m+n=2) ジアクリレート (東亜合成 (株) 製; 商品名アロニックスM-211B) 10重量部

(d) 光反応開始剤

ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルfosفينオキシド 1重量部

現像性試験を行ったところ、 $100\mu\text{m}\phi$ の微細な穴および $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ のラインが現像でき、合格であった。密着性はまったく剥離せず合格であった。また、難燃性試験は合格であった。

【0321】

半田耐熱性：常態・吸湿とも 270°C で1分ディップした後に、膨れ・剥離等の異常はなかった。また、常態・吸湿とも 360°C で30秒ディップしても異常はなかった。

【0322】

耐マイグレーション試験：1000時間経過後も $10^8\Omega$ 以上の抵抗値を示し、デンドライト等の異常は観察されなかった。

【0323】

絶縁抵抗は、常態 $3 \times 10^{14}\Omega$ 、吸湿 $6 \times 10^{13}\Omega$ であった。

【0324】

〔実施例22～25〕

実施例21の(a)実施例3の二重結合ホスファゼン化合物を実施例4～7の二重結合ホスファゼン化合物に代えたものをそれぞれ実施例22～25とした。それ以外の条件は実施例21と同様にした。

【0325】

実施例22～25の全てで、現像性試験を行ったところ、 $100\mu\text{m}\phi$ の微細な穴および $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ のラインが現像でき、合格であった。また、密着性はまったく剥離せず合格であり、難燃性試験は合格であった。

【0326】

半田耐熱性：実施例22～25の全てで、常態・吸湿とも270℃で1分ディップした後に、膨れ・剥離等の異常はなかった。また、実施例22～25の全てで常態・吸湿とも340℃で30秒ディップしても異常はなかった。

[0327]

耐マイグレーション試験：実施例22～25の全てで1000時間経過後も10⁸Ω以上の抵抗値を示し、デンドライト等の異常は観察されなかった。

〔0328〕

絶縁抵抗は、実施例22が常態 $1 \times 10^{14}\Omega$ 、吸湿 $5 \times 10^{13}\Omega$ 、実施例23が常態 $2 \times 10^{14}\Omega$ 、吸湿 $6 \times 10^{13}\Omega$ 、実施例24が常態 $4 \times 10^{14}\Omega$ 、吸湿 $8 \times 10^{13}\Omega$ 、実施例25が常態 $3 \times 10^{14}\Omega$ 、吸湿 $4 \times 10^{13}\Omega$ であった。

〔0329〕

〔実施例 2 6 〕

以下に示す (a) ~ (d) 成分を混合して感光性樹脂組成物を製造し、この感光性樹脂組成物を PET フィルムに塗布乾燥することにより、PET フィルム上に厚さが約 25 μm の B ステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。この PET フィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

(a) 実施例8で合成した二重結合ホスファゼン化合物：：：：：：：：

実施例9で合成した二重結合ホスファゼン化合物……1.5重量部

(b) 合成例 10 で合成した可溶性ポリイミド樹脂: 5.0 重量部

(c) 炭素間二重結合を有する化合物 (共重合モノマー)

ビスフェノールAジグリシジルエーテルアクリル酸付加物（共栄社化学（株）製；商品名エポキシエステル3000A）：：：：：：1.5重量部

(d) 光反応開始剤

ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルfosfinオキシド····· 1重量部

現像性試験を行ったところ、 $100\text{ }\mu\text{m}\phi$ の微細な穴および $100\text{ }\mu\text{m}/100\text{ }\mu\text{m}$ のラインが現像でき、合格であった。密着性はまったく剥離せず合格であ

った。また、難燃性試験は合格であった。

【0330】

半田耐熱性：常態・吸湿とも270℃で1分ディップした後に、膨れ・剥離等の異常はなかった。また、常態・吸湿とも360℃で30秒ディップしても異常はなかった。

【0331】

耐マイグレーション試験：1000時間経過後も10⁸Ω以上の抵抗値を示し、デンドライト等の異常は観察されなかった。

【0332】

絶縁抵抗は、常態5×10¹⁴Ω、吸湿7×10¹³Ωであった。

【0333】

〔比較例2〕

以下に示す(a)～(d)成分を混合して感光性樹脂組成物を製造し、この感光性樹脂組成物をPETフィルムに塗布乾燥することにより、PETフィルム上に厚さが約25μmのBステージ状態の感光性ドライフィルムレジストを作製した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

(a) 二重結合ホスファゼン化合物・・・・0重量部（固形分重量換算）

(b) 合成例7で合成した可溶性ポリイミド樹脂・・・・50重量部

(c) 炭素間二重結合を有する化合物（共重合モノマー）

ビスフェノールA EO変性（m+n=30）ジアクリレート（新中村化学工業（株）製；商品名NKエステルA-BPE-30）・・50重量部

(d) 光反応開始剤

ビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）-フェニルフォスフィンオキシド・・・・・・・・・・・・1重量部

現像性試験を行ったところ、100μmφの微細な穴および100μm/100μmのラインが現像でき、合格であった。密着性はまったく剥離せず合格であった。しかし、難燃性試験は、燃焼してしまい不合格であった。

【0334】

半田耐熱性：常態では270℃で1分ディップした後に、膨れ・剥離等の異常はなかったが、吸湿では膨れが発生し不合格であった。また、常態では、30秒ディップしても異常はない温度は300℃であったが、吸湿では、270℃であった。

【0335】

耐マイグレーション試験：300時間で短絡し、その時点でデンドライトが観察された。

【0336】

絶縁抵抗は、常態 $2 \times 10^{12}\Omega$ 、吸湿 $7 \times 10^{10}\Omega$ であった。

【0337】

【発明の効果】

このように本発明に係るホスファゼン化合物および感光性樹脂組成物は、耐熱性、加水分解耐性、加工性（溶媒可溶性も含む）、接着性等の諸物性と、感光性、難燃性および十分な機械強度とを両立させることができ、電子機器における電子部品の小型化、軽量化に十分に対応できる配線基板の製造に好適に用いることができる。そのため、例えば、本発明に係る感光性樹脂組成物をワニス状の溶液等とした場合、接着剤、コーティング剤、あるいはインク等として有用な樹脂製剤とすることができます。また、本発明に係る感光性樹脂組成物を樹脂シートまたは樹脂フィルムとした場合、プリント配線板（FPC）用接着剤シート、感光性カバーレイフィルム、プリント配線板用絶縁性回路保護膜、またはプリント配線板用基板等として好適に用いることができる。

【0338】

したがって、本発明は、感光性樹脂組成物を製造する各種樹脂産業や化学産業だけでなく、樹脂製剤や積層体等を製造する樹脂加工産業や、さらには回路基板等を製造する電子部品産業ひいては電子機器産業にも利用することができる。

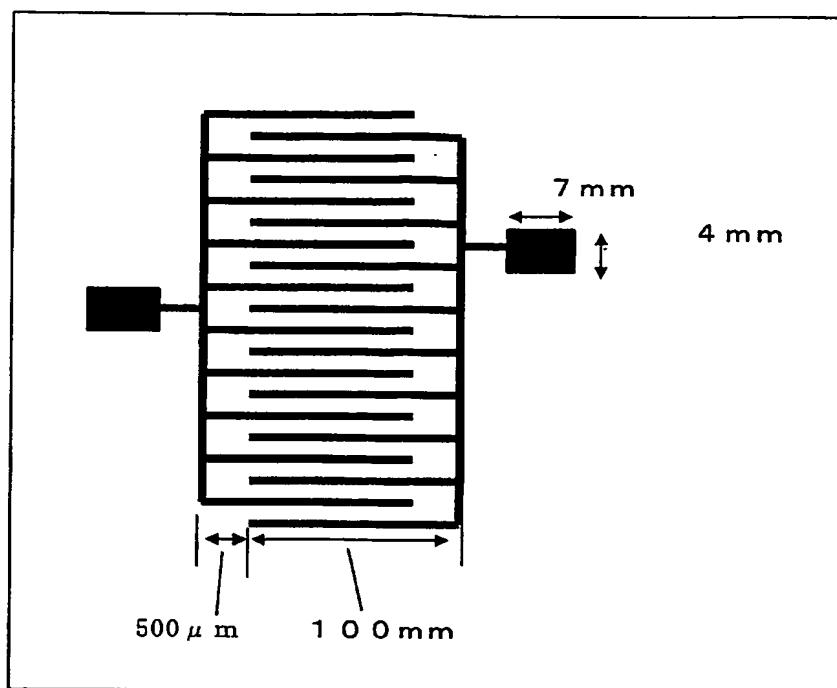
【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施例で用いられた樹型パターンの形状を示す模式図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性、加水分解耐性、加工性（溶媒可溶性も含む）、接着性等の諸物性と、感光性、難燃性および十分な機械強度とを両立させることが可能であり、電子機器における電子部品の小型化、軽量化に十分に対応できる配線基板の製造に好適に用いることができるホスファゼン化合物と、該ホスファゼン化合物を用いてなる感光性樹脂組成物とを提供する。

【解決手段】 本発明に係るホスファゼン化合物は、フェノール性水酸基を有する（A-1）フェノキシホスファゼン化合物、および／または、当該（A-1）フェノキシホスファゼン化合物を架橋してなる（A-2）架橋フェノキシホスファゼン化合物と、不飽和二重結合を有する（B）エポキシ化合物、および／または、（C）イソシアネート化合物とを反応させることによって、分子内に不飽和二重結合を有する。

【選択図】 なし

特願 2003-204036

出願人履歴情報

識別番号 [00000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏名 鐘淵化学工業株式会社